

МАШИНОЗНАВСТВО

УДК 621.9

І.Г. Черниш, д.т.н., проф.

Житомирський інженерно-технологічний інститут

Л.С. Семко, д.т.н., с.н.с.

Інститут хімії поверхні НАН України

**МАГНІТНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТРГ,
МОДИФІКОВАНОГО ФЕРИТАМИ**

Повідомлення 1

Досліджено вплив технологічних параметрів на магнітні властивості композиційних матеріалів на основі модифікованого ТРГ.

На сьогодні одержанню, дослідженню та використанню магнітних матеріалів присвячена велика кількість робіт. Багато з цих питань узагальнено у ряді монографій [1–6] та збірниках статей [7, 8].

Особливе місце серед магнітних матеріалів займають ферити [4, 5], які знаходять широке застосування у різноманітній апаратурі та виробках: трансформаторах, комірках пам'яті, реле, високочастотних котушках, як постійні магніти тощо [3–5].

Важливим недоліком магнітних матеріалів, одержаних на основі порошків магнітотвердих феритів та ін., є їх погані механічні характеристики (висока твердість та крихкість). Ці характеристики можна значно покращити за рахунок введення до 30 % полімерів термопластів (полістиролу, полівінілхлориду та ін.), каучуків, епоксидних смол. Еластичні магніти виготовляють і на гумовій основі. Як магнітні наповнювачі часто використовують ферит барію чи сплав РЗМ з кобальтом. Еластичні магніти на основі фериту барію характеризуються наступними параметрами: $B_r = 0,145$, $H_C = 33$ кА/м, $H_C = 195$ кА/м, $\rho = 10^4$ Ом•м.

В роботі [9] досліджували магнітні властивості металополімерів, в яких для формування металевих кластерів в природних пустотах матриці поліетилену (ПЕ), політетрафторетилену (ПТФЕ) та ін. використовували метод мономолекулярного розпаду розчинів сполук металів у розплаві полімеру. Однак використання цього методу не дає можливості одержувати композиційні матеріали (КМ) із задовільними магнітними характеристиками. Магнітні властивості КМ залежать від магнітного компонента та його кількості у системі. Головна складність при їх виготовленні полягає у необхідності введення в систему якомога меншої кількості полімерної зв'язки. В іншій роботі [10] це досягалось методом капсулювання – покриття окремих часток магнітного компонента тонким шаром матеріалу зв'язки, в результаті чого отримували порошок у вигляді окремих мікрокапсул. Слід відмітити, що процес одержання магнітних матеріалів та виробів на основі порошків феритів – досить енергоємкий та складний технологічний процес. Використання терморозширеного графіту (ТРГ) як матриці-носія для магнітного компонента значно полегшує та спрощує процес одержання виробів з феромагнетиків. ТРГ легко пресується при кімнатній температурі, вироби з нього легко прокатуються та штампуються. Крім того, за допомогою ТРГ можна підвищити стійкість виробів до кислот.

В роботах [11–13] досліджували композиції на основі ТРГ, на поверхні котрого в процесі синтезу ТРГ утворюються оксиди заліза, цинку та інших металів. Однак магнітні властивості таких композицій не вивчено. І все-таки можна припустити, що формування кластерів на поверхні ТРГ повинно вплинути на рухливість доменів і зменшити втрати на гістерезис при перемагнічуванні пресованих матеріалів і виробів порівняно з матеріалами на основі феромагнетиків без графіту. Тому великий інтерес представляє процес одержання композицій на основі ТРГ, модифікованого феритами, та вивчення магнітних властивостей останніх.

Змінюючи технологію одержання модифікованими феритами ТРГ та склад феритів можна одержати ряд нових магнітних композиційних матеріалів з широким спектром магнітних властивостей і з різною формою петель гістерезису.

Таким чином, використання ТРГ як матриці-носія магнітного компонента, крім зниження енергоємності виробів та простоти їх виготовлення, дає можливість створити широкий асортимент магнітних матеріалів з цінними експлуатаційними характеристиками.

Для одержання магнітних композиційних матеріалів (МКМ) використовували магнітні порошки ТРГ, модифікованого гексаферитом барію $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (ГФБ), які описані у [13]. Зразки МКМ виготовляли як без полімерної зв'язки, так і з добавкою полімерного компонента. Вміст ГФБ у ТРГ варіювали від 5 до 55,1 масових часток. Семко, 2000

З метою одержання МКМ з полімерним включенням задалегідь вивчалось питання про принципову можливість змішування та розподілу порошків полімерів у модифікованому ТРГ. Встановлено, що суміші з порошків модифікованого гексаферитом барію ТРГ та ряду полімерів (поліетилену (ПЕ), поліпропі-

лену (ПП)) протягом 1 хвилини повністю розшаровуються. Тому для одержання модифікованого гексаферитом барію ТРГ та полімерів були розроблені відповідні методики. Для виготовлення МКМ брали ТРГ з достатньо високим вмістом ГФБ (37–42,4 масові частки).

Для з'ясування впливу природи полімеру на магнітні властивості МКМ були вибрані полярні полімери: полівінілхлорид (ПВХ), політетрафторетилен (ПТФЕ), та неполярний ПП.

Для одержання магнітного матеріалу на основі ТРГ без полімерної зв'язки порошок модифікованого феритами ТРГ піддавали пресуванню при різних значеннях тиску (перпендикулярно до площини зразка). Тиск змінювали від 1,5 до 310 МПа. Товщина одержаних зразків становила 0,2–1 мм.

Для вимірювання магнітних характеристик МКМ використовували вібраційний магнітометр [4]. Вібраційний метод, як різновид індукційного методу, знайшов широке застосування для вимірювання намагніченості слабомагнітних матеріалів або зразків досить малих розмірів. Частота коливань мембрани складала 70 Гц. Зразок мав такі розміри: довжина – 1 мм, ширина – 2–3 мм, товщина – 0,5–0,8 мм. Дослідження проводили в постійних магнітних полях з напруженістю H до 140 кА/м. Похибка вимірювання намагніченості складала близько 3 %. Експериментальним шляхом одержували значення напруженості магнітного поля та намагніченості зразка J МКМ в умовних одиницях, за допомогою яких обчислювали значення істинних значень напруженості магнітного поля H (кА/м) та питомої намагніченості зразка G (Тл·м³/кг), де $G = J/\gamma$, γ – щільність зразка. За одержаними даними будували циклічні залежності $G = f(H)$ – петлі гістерезису.

Досліджували вплив умов формування МКМ (тиску пресування, вмісту ГФБ та полімерного компонента) на величину G МКМ, вигляд $G = f(H)$ та петель гістерезису.

На рис. 1 – рис. 5 наведено експериментальні дані досліджень магнітних властивостей МКМ з різним вмістом магнітного компонента, одержаних при різних технологічних параметрах.

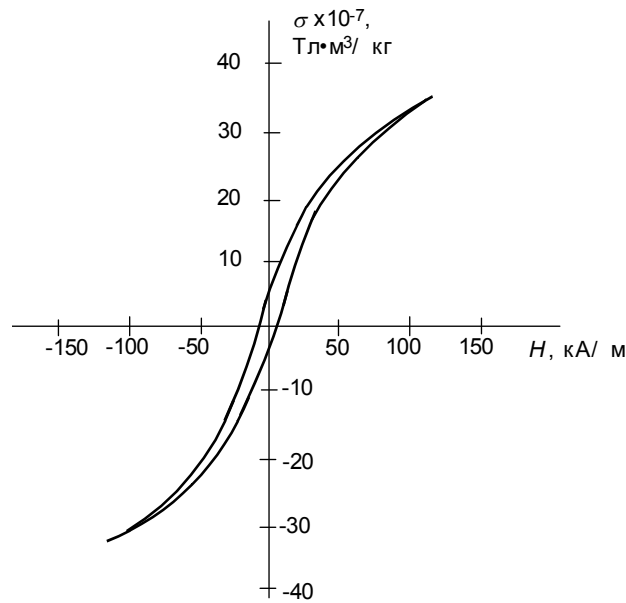


Рис. 1. Петля гістерезису зразка МКМ: масова частка гексафериту барію – 42,4; тиск пресування – 100 МПа

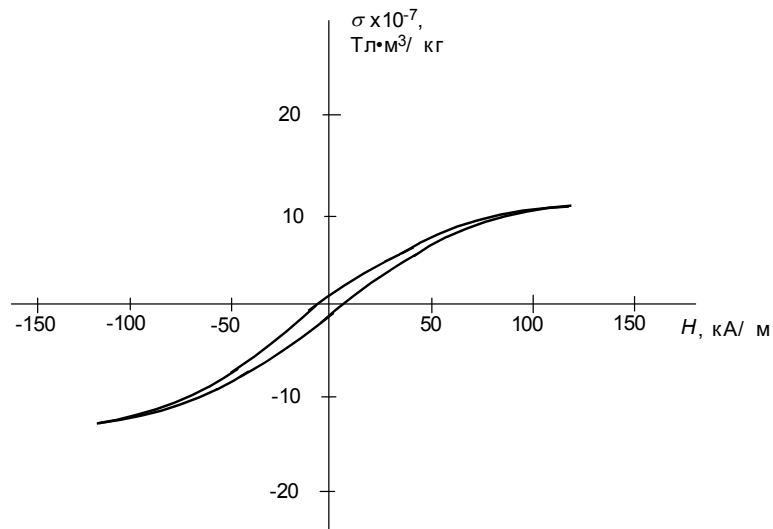


Рис. 2. Петля гістерезису зразка МКМ: масова частка гексафериту барію – 23,7; тиск пресування – 100 МПа

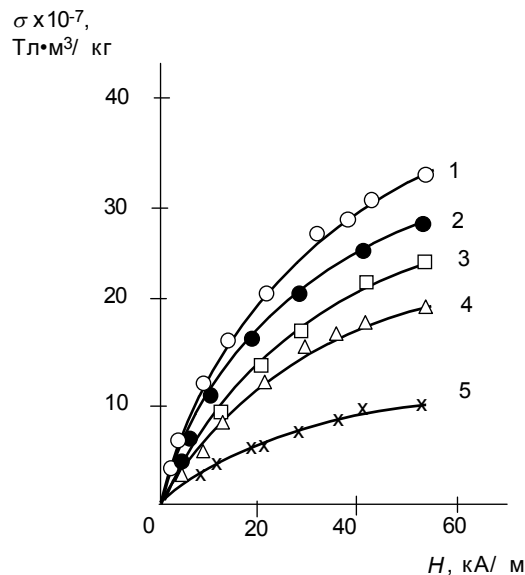


Рис. 3. Залежність питомої намагніченості σ від напруженості магнітного поля H зразків МКМ при різному вмісті гексафериту барію: 1 – 42,4 %; 2 – 55,5 %; 3 – 38,1 %; 4 – 31,8 %; 5 – 23,7 %; тиск пресування зразків – 100 МПа

Як видно з рис. 1 та рис. 2, МКМ на основі ТРГ та ГФБ мають вузькі петлі гістерезису. Форма їх істотно відрізняється від петель гістерезису магнітотвердих матеріалів, виготовлених з порошків ГФБ. Так, магнітні матеріали на основі ГФБ мають одну симетричну петлю відносно осей координат. При цьому, як показано в [1], для них характерні низькі значення залишкової магнітної індукції (0,17–0,4 Тл) та великі значення коерцитивної сили H_c (від 110 до 300 кА/м). Слід відзначити, що магнітні властивості ГФБ обумовлені некомпенсованим антиферромагнетизмом (феримагнетизм).

На відміну від них у зрізків МКМ на основі ТРГ, модифікованого ГФБ, у зв'язку з наявністю великої об'ємної частки ТРГ (за виключенням модифікатора) магнітні властивості проявляються значно слабше. Крім того, істотно змінюється форма петель гістерезису: петля стає вузькою, що свідчить про малі втрати при перемагнічуванні; коерцитивна сила становить 2,3–4,6 кА/м (у 20 разів нижча, ніж у магнітного матеріалу 4БИ145); залишкова питома намагніченість незначна і знаходиться в межах $1,25 \cdot 10^7$ – $2,5 \cdot 10^7$ Тл·м³/кг (1,25–2,5 гс·см³/г). Не дивлячись на те, що зовнішнє магнітне поле складало 120 кА/м і, мабуть, не було критичним, відсутність гістерезису на петлях при напруженості $H > 80$ кА/м свідчить про те, що при $H \approx 120$ кА/м значення σ наближаються до

насыщения σ_s . Це означає, що не можна сподіватись значного підвищення величин σ_s або значень остаточного намагнічування σ_r при подальшому збільшенні $H > 120$ кА/м.

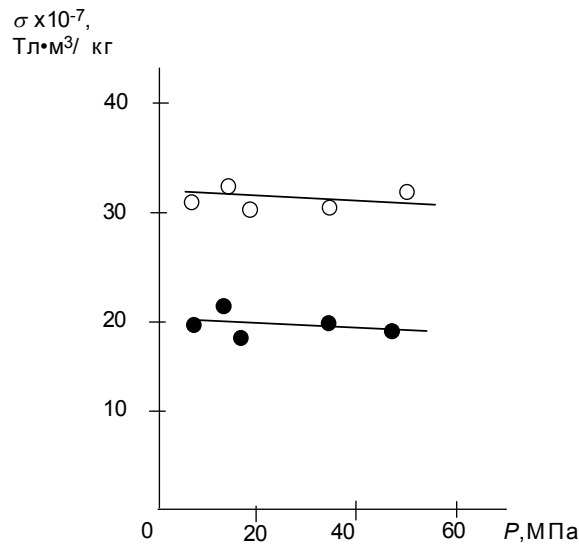


Рис. 4. Залежність питомої намагніченості зразків МКМ від тиску пресування: напруженість магнітного поля: 1 – 120 кА/м; 2 – 46 кА/м; вміст гексафериту барію – 42,4 масові частки

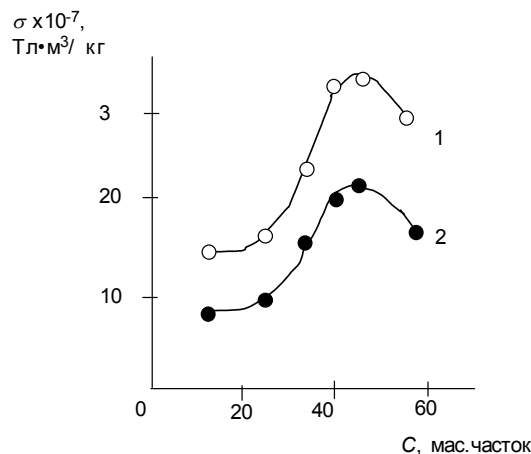


Рис. 5. Залежність питомої намагніченості σ від вмісту гексафериту барію: напруженість магнітного поля: 1 – 120 кА/м; 2 – 46 кА/м

Підвищення тиску пресування від 1,5 до 100 Мпа при виготовленні зразків МКМ однакового складу призводить до збільшення густини МКМ, але практично не впливає на значення σ , адже $\sigma = J/\gamma$ (рис. 4).

Як видно з рис. 3, криві намагнічування зразків МКМ на основі ТРГ та ГФБ при збільшенні вмісту магнітного компонента до 42,4 масових часток стають крутішими і розташовані вище відносно осей координат, що свідчить про збільшення намагніченості при збільшенні вмісту ГФБ. Але крива намагніченості МКМ, який містить 55,5 масових часток ГФБ, лежить нижче, ніж крива намагніченості МКМ з вмістом 42,4 масових часток ГФБ. При розмагнічуванні зразків МКМ спостерігається аналогічна картина. Аналіз залежності $\sigma(c)$ зразків МКМ від концентрації ГФБ (рис. 5) при однакових значеннях напруженості магнітного поля при розмагнічуванні (значення σ взяті з кривих петель гістерезису) свідчить про те, що при збільшенні вмісту магнітного компонента до 42,4 масових часток σ збільшується. Найбільше підвищення спостерігається при зміні концентрації ГФБ від 22 до 42 масових часток. Стрибкоподібне зростання σ МКМ, мабуть, пов'язане з утворенням нескінченного неперервного кластера з магнітних часток, який проходить через весь зразок. Подальше збільшення вмісту ГФБ від 42,4 до 55,5 масових час-

ток призводить до зменшення значень σ зразків МКМ. При цьому спостерігається також зменшення щільності зразків від 1941 кг/м³ для МКМ, що містять 42,4 масові частки ГФБ, до 1560 кг/м³ при вмісті 55,5 масових часток ГФБ.

Розглянемо основні причини суттєвих змін магнітних властивостей МКМ на основі ТРГ, модифікованого ГФБ, у порівнянні з матеріалами на основі ГФБ. Звичайно, ми одержали істотно інший матеріал, виготовлений за іншою технологією. На магнітні властивості цього матеріалу, насамперед, впливає великий об'ємний вміст ТРГ, що є немагнітною частиною МКМ, та значна поверхні ТРГ, яка змінює поверхневі властивості ГФБ. У процесі синтезу ГФБ на поверхні ТРГ в процесі термоудару відбувається суттєва деформація його кристалів, ймовірна також присутність у кристалічній фазі сторонніх включень, утворення напружень, дислокацій та інших порушень в його структурі. Рентгенографічним методом [13] підтверджене існування порушень в його кристалічній структурі, показано навіть зміни в його середньокристалічній елементарній комірниці в порівнянні з кристалічною ґраткою упорядкованого ГФБ.

Всі ці фактори можуть призвести до виникнення у кристалічних структурах ГФБ областей з різною константою анізотропії. Зменшення критичних полів у випадку високоанізотропних часток може бути пов'язане з існуванням областей з пониженою константою анізотропії.

Показано [14, 15], що для малих феромагнітних часток велику роль відіграє поверхня. Експериментальні дослідження [16] підтверджують формування поверхневого шару магнітних часток, який відрізняється в магнітному відношенні від ядра частки. Його існування обумовлене технологією одержання, окисленням, механічними деформаціями. Крім того, сама поверхня за рахунок нееквівалентності локального розташування поверхневих і приповерхневих атомів по відношенню до атомів в середині частки робить навіть ідеальні частки магнітонеоднорідними [16].

Таким чином, саме магнітна мікронеоднорідність одержаних нами МКМ повинна суттєво впливати на їх магнітні властивості.

Вплив поверхневого шару і поверхневої анізотропії на магнітну поведінку дрібних феромагнітних часток в рамках теорії мікромагнетизму узагальнено [14], але висновки цієї роботи та застосування до нашої проблеми без характеристик структури кластерів ГФБ та товщини їх поверхневого шару не можуть бути використані для пояснення магнітних властивостей МКМ. Однак навіть дуже тонкий і недостатньо анізотропний поверхневий шар на магнітних частках може значно полегшувати руйнування однорідно намагніченого стану та сприяти формуванню розвинених зародків зворотної намагніченості. З іншого боку, локальні неоднорідності та дефекти можуть утруднювати розвиток зворотної магнітної фази [1]. Саме вузькі, з малими втратами петлі гістерезису одержаних МКМ свідчать на користь того, що поверхня та включення ТРГ утруднюють розвиток зародків зворотної магнітної фази. Отже, тлумачення одержаних результатів не може бути однозначним. Своєрідна структура КМ накладає певні особливості на процеси намагнічування та магнітні властивості МКМ.

Це пояснюється тим, що побудова граничних шарів та процеси їх зміщення складним чином залежать від багатьох факторів, які складно порахувати. Отже, якщо на шляху зміщення граничних шарів у процесі намагнічування зустрічається включення, то шар між доменами мусить обтікати включення, що значно змінює величину поверхні границі, енергію граничного шару. Ці фактори повинні вплинути на характер намагнічування [1].

Особливості, обмовлені великомасштабними неоднорідностями, повинні проявлятися на польових та температурних залежностях у вигляді кореляційних полів [17]. Теоретично показано, що кореляційні радіуси великомасштабних композиційних та структурних неоднорідностей повинні проявитися у вигляді характерних особливостей на законах дисперсії та затухання всіх елементарних збуджень твердого тіла: спінових, пружних та електромагнітних хвиль [17].

ΛΙΤΕΡΑΤΥΡΑ:

1. *Преображенский А.А., Бишард Е.Г.* Магнитные материалы и элементы: Учеб. для студ. вузов по спец. «Полупроводники и диэлектрики». – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 352 с.
2. *Мишин Д.Д.* Магнитные материалы: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 384 с.
3. *Рейнбот Г.* Магнитные материалы и их применение: Пер. с нем. Г.П. Лебедева / Под ред. П.А. Преображенского. – Л.: Энергия, 1974. – 383 с.
4. *Злобин В.А.* Изделия из ферритов и магнитодиэлектриков: Справочник / Под общ. ред. к.т.н. Н.Д. Горбунова и к.т.н. Т.А. Матвеева. – М.: Сов. радио, 1972. – 240 с.
5. *Михайлова М.М., Филиппов В.В., Мусликов В.П.* Магнитомягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры: Справочник / Под общ. ред. А.Е. Оборонко. – М.: Радио и связь, 1983. – 200 с.
6. *Сергеев В.Г., Шихин А.Я.* Магнитоизмерительные приборы и установки. – М.: Энергоиздат, 1982. – 152 с.
7. *Физика магнитных материалов // Межвузовский сборник научных трудов.* – Иркутск: Иркутский гос. пед. ин-т, 1986. – 162 с.
8. *Физика магнитных материалов // Межвузовский сборник научных трудов.* – Иркутск: Иркутский гос. пед. ин-т, 1990. – 165 с.
9. *Петраковский Г.А.* Магнетизм атомнонеупорядоченных систем: Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред: Сборник. – Новосибирск: Наука, 1989. – С. 193–218.
10. *Григорьев С.Н., Ляхова Б.М.* Применение метода микрокапсулирования для получения магнито-пластиков: Физика магнитных материалов // Межвузовский тематический сборник. – Калинин: Изд. Калининского ун-та, 1981. – С. 81–92.
11. *Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М.* Физико-химические свойства графита и его соединений. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
12. *Черныш И.Г.* Природний графіт і матеріали на його основі // Хімічна промисловість України. – 1994. – С. 3–9.
13. *Гончарик В.П., Черныш И.Г., Гулевич И.В.* Рентгеноструктурні дослідження феритів, синтезованих на поверхні терморозширеного графіту // Хімічна промисловість України. – 1994. – С. 29–34.
14. *Крюков Н.Н., Манаков Н.А., Садков В.В.* Влияние поверхностной неоднородности на магнитное поведение мелких частиц // Физика магнитных материалов: Межведомственный тематический сборник научных трудов. – Калинин: КГУ, 1988. – С. 4–18.
15. *Сахаев К.С., Шилин В.М.* Гистерезис однородного магнетика с единичным дефектом в виде плоского выделения с пониженной магнитной анизотропией // Физика магнитных материалов. – Иркутск, 1984. – С. 133–136.
16. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. – М.: Наука, 1983. – 359 с.
17. *Игнатенко В.А., Исханов Р.С.* Стохастические свойства кристаллических и аморфных сред: Сборник. – Новосибирск: Наука, 1989. – С. 128–147.

ЧЕРНИШ Иван Григорович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри природничих наук Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- хімічне матеріалознавство;
- хімія та технологія дисперсних матеріалів.

СЕМКО Людмила Степанівна – доктор технічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії поверхні Національної академії наук України.

Наукові інтереси:

- технологія полімерних композиційних матеріалів.

Подано 25.09.2000