

МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗА

Фатеев И.С., Басова А.А., Бубликов Е.И.

Донской государственной технической университет

Получение кристаллов с заданными свойствами связано с установлением зависимости между процессами их роста и технологическими приемами практического выращивания [1]. Электролизом в двухслойной ванне получены наноразмерные кристаллы нескольких видов, существенно отличающихся по форме и свойствам. Каждому виду соответствует интервал условий, при которых они кристаллизуются.

Одним из видов нанокристаллов является нитевидные кристаллы (НК) с совершенной структурой. Размеры кристаллов могут изменяться от 10 до 500 нм по толщине и от 0,5 до нескольких десятков микрометров по длине. Размеры зависят от условий процесса, но и при одинаковых условиях имеет место разброс, соответствующий нормальному распределению. Толщина отдельных нитей в основном одинакова по всей длине. Многие нити могут быть изогнуты, что определяется как условиями электрокристаллизации, так и последующей обработкой. Нитевидные кристаллы растут в определенном диапазоне плотностей тока. Этот диапазон ограничен с одной стороны значениями близкими к нулю, с другой стороны - критической плотностью тока. Критическая плотность тока на видимую поверхность катода, находящуюся в зоне реакции, зависит от концентрации соли выделяемого металла в растворе нижнего слоя, концентрации ПАВ в верхнем слое. При высоких концентрациях соли выделяемого металла в нижнем слое критическая плотность тока роста нитевидных кристаллов больше, чем в менее концентрированных растворах. Но в этом случае кристаллизующиеся нити толще и длиннее. Из концентрированных растворов со специальными добавками ПАВ в нижний слой можно получить тонкие нити.

Другим видом кристаллов является витые нитевидные кристаллы. Этот вид нитей кристаллизуется при электролизе из более концентрированных растворов. Они похожи на продольно сросшиеся и завитые один вокруг другого два или три нитевидных кристалла. Их развитию соответствует повышенные значения тока на один кристалл.

Меньшей упорядоченностью формы и структуры обладают дендритные нити. Они имеют центральный остов, по толщине сравнимый (или меньше) с толщиной НК. Остов характеризуется субзернистой структурой и состоит из сросшихся друг с другом в длину кристаллитов. От центрального остова отходят два ряда боковых ответвлений. Дендритные нити растут при более высоких плотностях тока, но в тех же других условиях, что и НК. Переход от НК к дендритным нитям осуществляется с повышением плотности тока

постепенным увеличением их содержания в порошковой осадке. Количество НК при этом уменьшается.

Пучки толстых и длинных кристаллов, образуется в двухслойной ванне из водного раствора с высокой концентрацией соли выделяемого металла. Каждый пучок растет из одного центра. Концы кристаллов пучка совпадают со сферической поверхностью. Нити в пучках направлены по радиусам этой сферы. При обработке в ультразвуковом поле пучки разбиваются на отдельные нитевидные кристаллы. Толщина таких кристаллов порядка 0,1 - 0,5 при длине 5 - 10 *мкм*. За пределами интервала условий выделения каждого из перечисленных видов (по концентрациям олеиновой кислоты, добавок и др.) могут возникать и другие.

Среди многообразия монокристаллов, свойства которых можно целенаправленно изменять, особое место занимают нитевидные кристаллы, благодаря одноосной анизотропии формы и совершенству, структуры [2]. Размеры НК железа, и их характеристики после последующей обработки позволяют сделать предположение, что они являются однодоменными. Импульсный режим электролиза и диспергирование НК обеспечивают возможность хорошей их ориентировки в магнитном поле.

Однодоменные размеры нитевидных частиц железа и анизотропия их формы с отношением длины к диаметру около 10 обеспечивают достаточно высокие магнитные свойства. Такие частицы хорошо ориентируются в магнитном поле только тогда, когда находятся во взвешенном состоянии в жидкости (в виде суспензии). При этом связующее вещество (ЭД-20), введенное в подходящую жидкую компоненту суспензии покрывает тонким слоем каждую частицу. Ориентация в магнитном поле сопровождается первоначальным уплотнением. Уплотнение осуществляется за счет неоднородности магнитного поля, силами поверхностного натяжения жидкости при ее удалении из матрицы и последующим сжатием ориентируемой массы пуансоном.

Пропускание воздуха через уплотненную массу способствует более глубокому удалению жидкой компоненты и образованию заготовки в виде брикета. Брикетами заполняется пресс-форма так, чтобы сохранилась ориентация уплотненных в них частиц, и производится прессование. Поэтапным увеличением давления с прогревом образца до температуры 200°C. При такой температуре и давлении 5-6·10⁸ Па, происходит затвердевание связующей эпоксидно-диановой смолы даже без отвердителя. Отсутствие отвердителя упрощает прессование, позволяет готовить массу, не заботясь о возможности ее преждевременной полимеризации.

Изготовленные таким способом образцы магнитотвердого материала имели однородное распределение частиц по объему. Частицы в них были в значительной степени ориентированы. В таблице представлены результаты измерений магнитных характеристик для десяти образцов.

Таблица 1

Результаты измерений магнитных характеристик материала

№ образцов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Плотность, г/см ³	3.9	4.1	3.6	4.4	4.2	4.5	4.3	4.4	4.3	3.7
V _r , Тл	0.45	0.62	0.48	0.64	0.58	0.55	0.58	0.62	0.42	0.5
H _c , кА/м	72	65	92	90	66	48	50	63	75	60
$\frac{BH}{2}$ макс кДж/м ³	5.15	8.17	8.12	10,8	6.4	5.0	4.0	5.05	5.0	5.04

Анализ таблицы показывает, что хотя условия получения порошков и прессования изделий поддерживались без изменения, в магнитных свойствах имеются существенные различия. Энергия изменяется от 5 до 10 кДж/м³. Существенен разброс по коэрцитивной силе и остаточному намагничению. Такое различие в магнитных свойствах можно связать как с неоднородностью используемых для прессования порошков, так и фактическим различием условий прессования. Неоднородность порошков возникает в процессе их изготовления как за счет незначительных изменений концентрации компонентов слоев ванны в процессе электролиза со временем, так и вследствие накопления и периодичности в снятии порошка с вращающегося катода. Некоторое различие порошка связано с последующей обработкой в ультразвуковом поле. Различия в условиях прессования могут быть обусловлены недостаточной контролируемостью процесса сушки брикетов.

Значения магнитной энергии и для лучших образцов далеки от предельных. Учитывая, что коэрцитивная сила порошков свыше 180 кА/м, ее низкое значение в магнитах можно отчасти отнести за счет неполной ориентации частиц, в направлении магнитного поля.

Другим недостатком магнитотвердых материалов из порошков железа с нитевидными частицами является их старение. Улучшение однородности частиц по размерам и полная ориентация должны улучшить стабильность магнитов, но существенное улучшение стабильности следует ожидать с изменением свойств самих частиц. Такое улучшение может быть связано с сохранением структуры частиц в прессованных изделиях, изменением состава при введении стабилизирующих компонентов или использованием сплавов с более высокими значениями параметров. Однако, разработанная технология

позволяет получать легкие, пластичные магниты, превосходящие литые магниты как по магнитным характеристикам, так и по разнообразию размеров и формы. системе с неограниченной растворимостью компонентов

Литература:

1. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства./ Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. – М. Успехи химии 74(6), 2005, с.539-574.
2. Бондаренко А.В. Электрокристаллизация порошков металлов: монография/ Бондаренко А.В., Бубликов Е.И., Кулинич В.И. и др. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2013. - 121с.