

Artur Witkowski<sup>1</sup>, Waldemar Kaszuwara<sup>2</sup>, Marcin Leonowicz<sup>3</sup>

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

## NANOKOMPOZYTY MAGNETYCZNIE TWARDE FERYT BARU-ŻELAZO

Nanokompozyty o właściwościach magnetycznie twardych są, od początku lat 90. XX wieku, przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Materiały te zawierają fazę magnetycznie twardą oraz magnetycznie miękką. Dzięki wielkości nanometrycznej ziaren obu faz występuje w nich zjawisko podwyższenia remanencji. Efekt ten został wyczerpująco opisany dla materiałów Nd-Fe-B i Sm-Fe-N zawierających wydzielenia Fe. Wciąż istnieją jednak rozbieżne poglądy dotyczące możliwości uzyskania w ten sposób podwyższenia remanencji w magnesach ferrytowych. Zostało dowiedzione, że jest możliwe podwyższenie remanencji tych materiałów przez około 5% dodatek Fe. Jednak efekt ten jest związany raczej z wysokim namagnesowaniem nasycenia żelaza, a nie z istnieniem magnetycznych oddziaływań wymiennych pomiędzy ziarnami faz. Ponieważ podstawowym warunkiem uzyskania podwyższenia remanencji jest nanometryczna wielkość ziaren, podjęto próbę uzyskania struktury nanokompozytu poprzez długotrwałe mielenie mieszaniny proszków ferrytu baru i Fe. Określono zależność rozkładu wielkości cząstek (rys. rys. 1 i 2) proszku i właściwości magnetycznych (rys. rys. 3 i 4) od czasu mielenia. Zastosowana metoda prowadzi do odpowiedniego rozdrobnienia ziarna żelaza. Po 192 godzinach mielenia krystalinity Fe mają wielkość na poziomie 20 nm. Jednak długotrwałe mielenie ferrytu baru prowadzi do jego częściowej amorfizacji. Dyfrakcyjna analiza fazowa wykazała zmniejszenie się intensywności pików dyfrakcyjnych od ferrytu baru oraz obecność faz Fe i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po mieleniu (rys. rys. 5 i 6). Wyrzutowanie w atmosferze argonu w temperaturze 700°C prowadzi do rozkładu kompozytu na fazy Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Ba-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o strukturze spinelu. Efektem tego jest zmniejszenie zarówno koercji, jak i remanencji materiału. Zjawiska te prowadzą do pogorszenia właściwości magnetycznych. Dowiedziono, że nie jest możliwe podwyższenie tych właściwości poprzez niskotemperaturową krystalizację materiałów mielonych. W temperaturze 750°C ferryt baru zostaje zredukowany przez obecne w materiale wydzielenia żelaza, co prowadzi do uzyskania mieszaniny faz BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (rys. 9). Wykazano zatem, że długotrwałe mielenie mieszaniny proszków ferrytu baru i Fe pozwala na osiągnięcie wymaganej wielkości ziarna materiału, jednak zmiany w strukturze fazowej zachodzące w czasie tego procesu są niekorzystne dla jego właściwości magnetycznych.

Słowa kluczowe: ferryt baru, nanokompozyty magnetycznie twarde, mechaniczna synteza

## HARD MAGNETIC BARIUM FERRITE-IRON COMPOSITE MATERIALS

Permanent magnet nanocomposites are the group of hard magnetic materials, which exhibit enhanced remanence due to both the nanoscale grain structure and presence of soft magnetic phase. The phenomenon of enhanced remanence was comprehensively described for Nd-Fe-B and Sm-Fe-N alloys containing Fe precipitates. Different opinions exists in terms of possibilities to obtain enhanced remanence in ferrite permanent magnets. It was proved that about 5% of Fe fine powder, added to the barium ferrite, leads to improvement of the remanence. But this is rather a result of the existence of inclusions having high saturation magnetisation than the magnetic exchange interactions between hard and soft magnetic phases. Because the basic condition of for the remanence enhancement is nanoscale grains structure, the effect of mechanical milling time of barium ferrite and Fe powder mixture on grain size and magnetic properties was investigated. The dependence between milling time, powder particle size and magnetic properties was studied (Figs 1-4). Grain size of the Fe crystallites, after milling for 192 h, amounts to about 20 nm. However, long time mechanical milling leads to partial amorphousation of the barium ferrite phase. Powders milled for 192 h beside the barium ferrite contained Fe and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases (Figs 5, 6). This results in decrease of the of magnetic properties (Figs 3, 4). Annealing of the milled powders at a temperature 750°C/1 h can not remit the magnetic properties because of formation of the mixture of BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 9). Concluding, it was found that the mechanical milling allows to obtain nano grain Fe, however, changes of the phase constitution leads to decrease of the magnetic properties of the composites.

Key words: barium ferrite, hard magnetic nanocomposite, mechanical alloying

## WPROWADZENIE

Badania prowadzone od ostatniego dziesięciolecia XX wieku nad podwyższeniem właściwości materiałów magnetycznie twardych poprzez wytworzenie struktury kompozytowej dały wymierne efekty w przypadku magnesów typu ziemia rzadka-metal przejściowy (RE-M).

Celem wytworzenia takich materiałów było uzyskanie izotropowych materiałów magnetycznie twardych cechujących się remanencją podwyższoną do wartości charakterystycznych dla materiałów anizotropowych i wysoką wartością energii (BH)<sub>max</sub>.

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2</sup> dr hab. inż., <sup>3</sup> prof. dr hab. inż.

Ze względu na wielkość ziaren, przy której występuje zjawisko podwyższenia właściwości, materiały te są nazywane nanokompozytami. Ich osnowę stanowi faza magnetycznie twarda (o wysokiej koercji) z wydzieleniami fazy magnetycznie miękkiej (o dużym namagnesowaniu nasycenia).

Podstawowymi parametrami opisującymi materiały ferromagnetyczne są energia anizotropii i energia wymiany magnetycznej. W przypadku gdy uzyskany materiał osnowy i wydzielenia mają wielkości nanometryczne, a energia wymiany osiąga wartości wyższe niż energia anizotropii, ziarna zorientowane zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego wymuszają ukierunkowanie momentów atomów w sąsiednich obszarach. Ukierunkowaniu ulegają również atomy fazy magnetycznie miękkiej o dużym namagnesowaniu nasycenia. W efekcie tego zjawiska uzyskuje się podwyższenie remanencji.

Energia  $(BH)_{\max}$  magnesów zależy bezpośrednio od kilku czynników: wartości remanencji i koercji oraz kształtu pętli histerezy. Jest ona tym wyższa, im kształt pętli histerezy jest bardziej zbliżony do prostokątnego.

W materiałach kompozytowych, ze względu na obecność wydzieleni fazy magnetycznie miękkiej, dochodzi do obniżenia wartości koercji kompozytu w stosunku do koercji materiału jednofazowego (osnowy). Jeżeli jednak materiał cechuje się wysokimi wartościami koercji, to obniżenie tego parametru nie wpływa ujemnie na wartość energii  $(BH)_{\max}$ .

Pierwsze badania zjawiska podwyższonej remanencji prowadzono głównie dla materiałów typu RE-M [1], takich jak Nd-Fe-B i Pr-Fe-B lub Sm-Fe-N. Strukturę dwufazową otrzymano przez odpowiedni dobór składu chemicznego. Pozytywne rezultaty tych prac spowodowały podjęcie badań nad możliwością podwyższenia, poprzez utworzenie kompozytu, remanencji w magnetycznie twardych ferrytach. W stosowanych na magnesy ferrytach baru lub strontu, o ogólnym wzorze  $MFe_{12}O_{19}$ , nie jest możliwe wytworzenie struktury nanokompozytu jedynie poprzez dobór składu chemicznego. Istnieje szereg publikacji świadczących o tym, że trwają intensywne poszukiwania metody pozwalającej na wytworzenie kompozytów  $BaFe_{12}O_{19}$ -Fe o ziarnach nanometrycznych.

Jedną z rozwijanych metod jest otrzymywanie nanokompozytu  $BaFe_{12}O_{19}$ -Fe na drodze redukcji gotowego ferrytu w atmosferze wodoru. Stosowane są temperatury z zakresu  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  i ciśnienie wodoru mniejsze od atmosferycznego [2]. Przeprowadzono też próby redukcji ferrytu w przypadku, gdy reduktorem był wodór, wprowadzany do materiału w postaci związku z żelazem. Związki te, ulegając w odpowiedniej temperaturze rozkładowi [3], powodowały redukcję Fe. W efekcie tych prac uzyskano kompozyty zawierające w osnowie ferrytu baru metaliczne cząstki baru i żelaza.

Podjęmowane są również próby uzyskania nanokompozytu  $BaFe_{12}O_{19}$ -Fe na drodze wysokoenergetycznego mielenia ferrytu z czystym żelazem [4, 5] w atmosferze ochronnej zapobiegającej utlenieniu żelaza. Wstępne badania [5] wykazały, że dodatek około 5% wagowych czystego żelaza korzystnie wpływa na właściwości magnetyczne. Wciąż istnieją jednak rozbieżne poglądy dotyczące możliwości uzyskania w ten sposób podwyższenia remanencji w magnesach ferrytowych. Nie jest do końca jasne, czy zjawisko podwyższenia remanencji może być efektywne w przypadku materiału ferromagnetycznego, jakim jest ferryt baru. Brakuje również informacji na temat zjawisk, jakie mogą wystąpić w czasie długotrwałego mielenia i późniejszego wyżarzania mieszaniny żelaza i ferrytu baru.

Skloniło to autorów do podjęcia próby uzyskania nanokompozytu  $BaFe_{12}O_{19}$ -Fe na drodze długotrwałego mielenia. Celem prac było wstępne zbadanie zjawisk, jakie zachodzą w procesie długotrwałego mielenia takiego materiału. Rezultaty badań dają pogląd na możliwość uzyskania wydzieleni żelaza o wymiarach nanometrycznych w osnowie ferrytu.

## METODYKA BADAŃ

Do wytworzenia kompozytu wykorzystano ferryt baru uzyskany w procesie mechanicznej syntezy mieszaniny  $Fe_2O_3$  z  $BaCO_3$  (stosowano czas mielenia 8 h, środowisko wody, a uzyskaną mieszaninę poddawano ferrytyzacji poprzez wyżarzanie w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$ , w czasie 1 h w atmosferze powietrza). Powyższe warunki zostały dobrane doświadczalnie [5].

Uzyskany ferryt baru mieszano z 5 i 10% dodatkiem proszku żelaza karbonylowego o wielkości cząstek od 4 do 6 mikrometrów i poddano mechanicznemu mieleniu.

Aby ograniczyć utlenienie żelaza, proces prowadzono w środowisku ochronnym alkoholu etylowego. Zastosowano czasy mielenia od 8 do 192 h.

Wszystkie procesy mielenia prowadzono w młynku typu shaker „spex 8000D mixer” przy stosunku masy kul do masy proszku 8:1. Pomiar właściwości magnetycznych przeprowadzono za pomocą histerezografu impulsowego dla próbek walcowych o średnicy 8 mm i wysokości 4,5 mm, otrzymanych przez prasowanie proszku pod ciśnieniem 900 MPa. Skład fazowy proszków określono za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej - dyfraktometr Philips X-pert, przy użyciu lampy miedzianej o długości fali  $Cu-K_\alpha$ . Badanie rozkładu wielkości cząstek proszków przeprowadzono w analizatorze Mastersizer. Pomiar był wykonany w zawieszynie wodnej mierzzonego proszku. Badania magnetyczne przeprowadzono dla dwóch serii próbek: 1) wyprasek z proszków bezpośrednio po mieleniu i 2) wyprasek

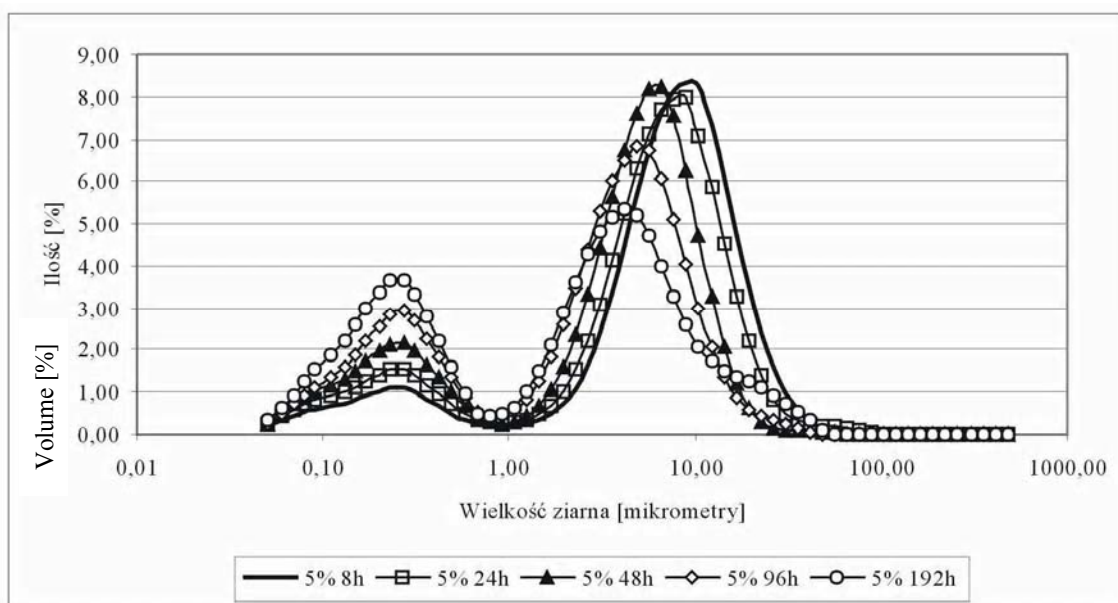
poddanych, wygrzaniu w temperaturze 700°C w atmosferze argonu w czasie 1 godziny.

## WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzone procesy mielenia ferrytu baru z proszkiem żelaza doprowadziły do wyraźnego zmniejszenia wielkości cząstek proszku. Rozkłady wielkości cząstek proszku, przedstawione na rysunkach 1 i 2, wykazały istnienie we wszystkich badanych proszkach dwu frakcji.

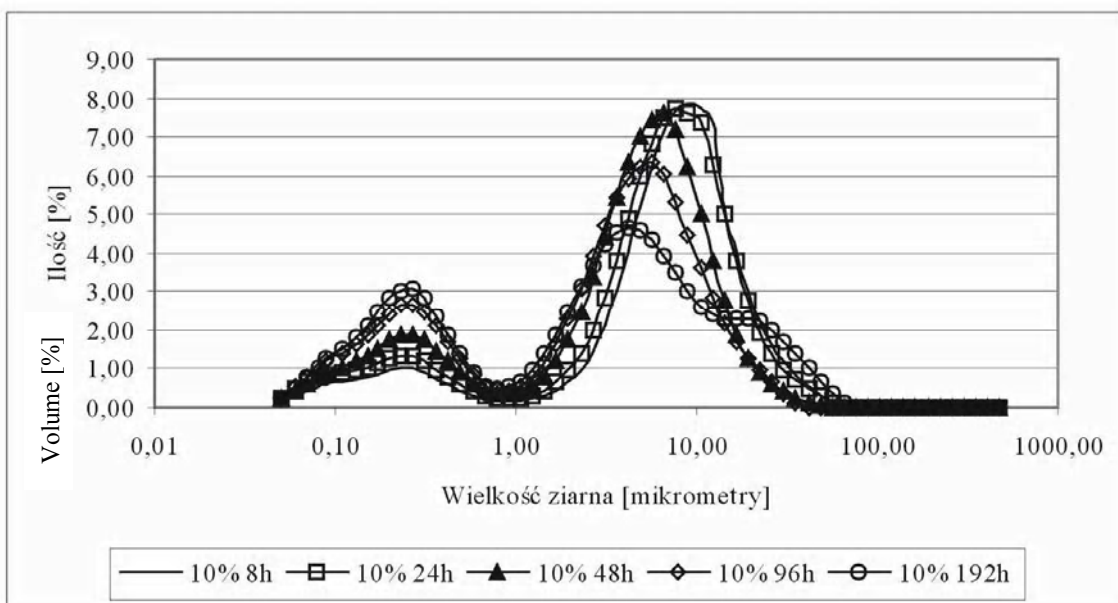
Frakcja gruba zawiera cząstki o wielkości od 4  $\mu\text{m}$  dla proszku mielonego przez 192 godziny do 9  $\mu\text{m}$  dla proszku mielonego przez 8 godzin. Ilość dużych ziaren zmniejsza się w miarę wydłużania czasu mielenia. Zwiększa się natomiast frakcja proszku drobnego. Średnia wielkość tej frakcji jest dla wszystkich proszków stała i wynosi 0,3  $\mu\text{m}$ . Zastosowana metoda pomiaru nie pozwala na rozróżnienie poszczególnych cząstek od ich aglomeratów.

Fakt, że średnia wielkość cząstek drobnej frakcji proszku nie ulega zmniejszeniu przy wydłużaniu czasu mielenia, prowadzi do wniosku, że cząstki ulegają aglo-



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek proszku dla składu zawierają-  
Fig. 1. Distribution of powder particle size. Powder containing 5

Particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]



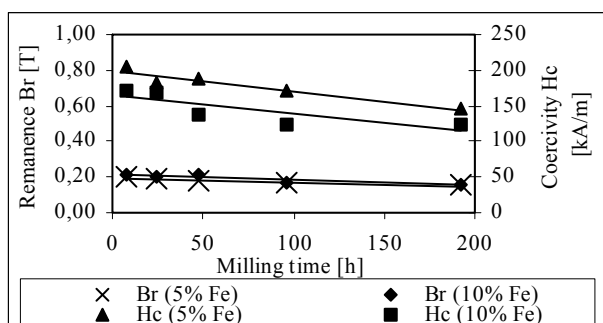
Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek proszku dla składu zawierają-  
Fig. 2. Distribution of powder particle size. Powder containing 10 wt.% of iron

Particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]

meracji. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zależności mierzonych właściwości magnetycznych, próbek wykonanych z proszku bezpośrednio po procesie mielenia, w funkcji czasu mielenia mieszaniny składników. W miarę wydłużania czasu mielenia obserwuje się spadek wszystkich właściwości magnetycznych zarówno dla proszków zawierających 5, jak i 10% dodatek żelaza.

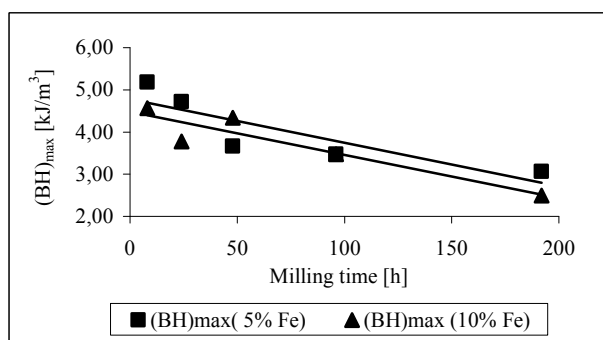
Remanencja przyjmuje dla obu rodzajów proszków po tych samych czasach mielenia zbliżone wartości. Koercja jest wyraźnie wyższa dla proszków zawierających 5% dodatek żelaza. Proszki te wykazują również wyższą wartość energii  $(BH)_{max}$  (rys. 4).

Analiza składu fazowego (rys. rys. 5 i 6) wykazała obecność pików pochodzących od fazy ferrytu baru oraz od żelaza. Widoczne są także pikki o niskiej intensywności, pochodzące od tlenku żelaza  $Fe_2O_3$ . Może on powstawać na skutek utlenienia niewielkiej ilości żelaza.



Rys. 3. Wpływ czasu mielenia na wartości koercji i remanencji proszków po mieleniu

Fig. 3. Influence of milling time on the coercivity and remanence after milling process

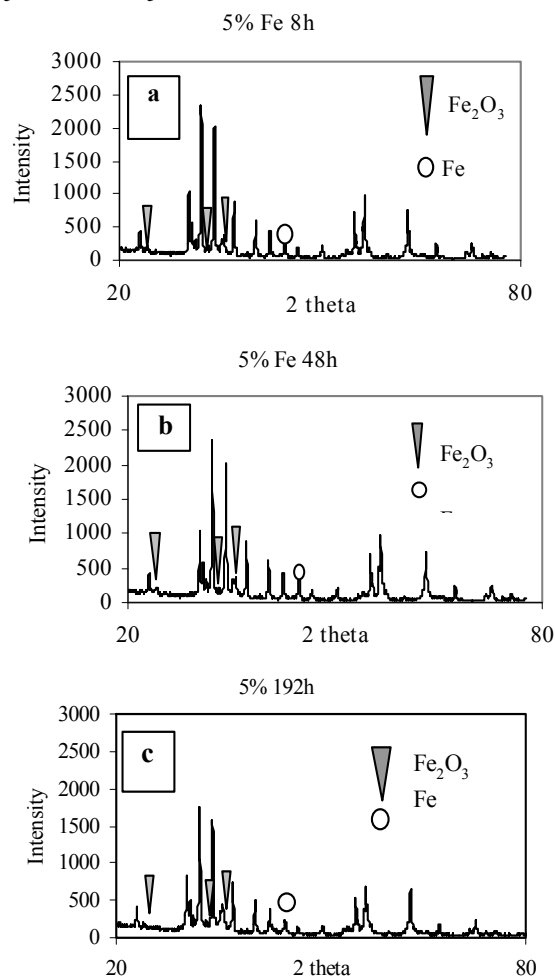


Rys. 4. Wpływ czasu mielenia na wartość energii  $(BH)_{max}$  proszków po mieleniu

Fig. 4. Influence of milling time on the  $(BH)_{max}$  after milling process

Intensywność pików pochodzących od fazy ferrytu baru jest wyższa dla widm uzyskanych dla proszków o zawartości żelaza 5%. Zaobserwowano również, że intensywność pików dla wszystkich widm maleje wraz z wydłużeniem czasu mielenia. Jednocześnie obserwuje się podwyższanie intensywności tła w sąsiedztwie pików o najwyższej intensywności, pochodzących od fazy

ferrytu baru, i zanik pików o najmniejszych intensywnościach. Może to świadczyć o częściowej amorfizacji proszku w trakcie mielenia. Amorfizacja następująca w czasie mielenia może być przyczyną zmniejszenia koercji i remanencji materiału.



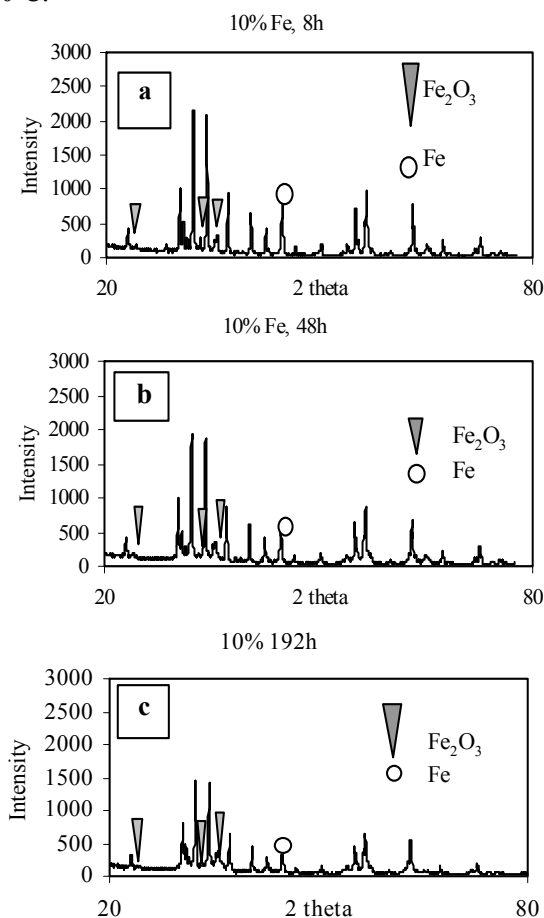
Rys. 5. Widma dyfrakcyjne dla proszków zawierających 5% dodatku żelaza. Markerami oznaczono położenia pików od faz  $Fe_2O_3$  i Fe. Pozostałe pikki pochodzą od fazy ferrytu baru

Fig. 5. Diffraction patterns for powders containing 5 wt.% of iron. Markers show position of peaks from  $Fe_2O_3$  and Fe phases. Other peaks come from barium ferrite phase. Milling times after 8, 48 and 192 hs

Przeprowadzono pomiary wielkości krystalitów Fe metodą Scherrera. Wykazano, że po mieleniu w czasie 192 h wielkość krystalitów Fe jest na poziomie 20 nm. Zastosowany proces spełnia zatem swój cel - doprowadza do rozdrobnienia Fe do wielkości umożliwiających skuteczny wpływ magnetycznych oddziaływań wymiennych na właściwości magnetyczne. Jednak następująca amorfizacja samego ferrytu baru uniemożliwia poprawę właściwości wytwarzanego w taki sposób materiału.

Podjęto próbę przeprowadzenia wygrzewania uzyskanych, w wyniku mielenia, proszków w celu przywrócenia wyjściowej struktury ferrytu baru. Aby zapobiec utlenieniu cząstek żelaza, konieczne było zastosowanie ochronnej atmosfery argonu. Wstępne badania mikrokalorymetryczne (DSC) wykazały, że mielone proszki fer-

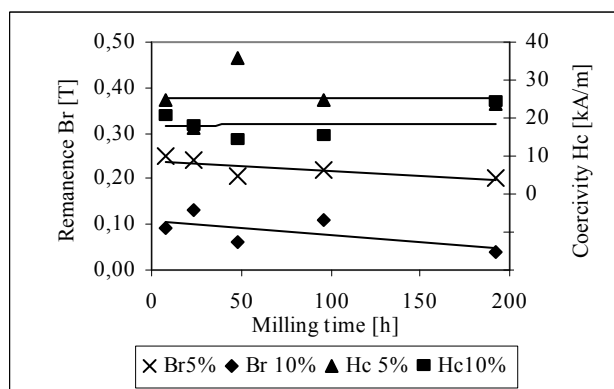
rytu baru ulegają nieodwracalnej przemianie, rozpoczynającej się w temperaturze około  $690^{\circ}\text{C}$ . Wyżarzanie przeprowadzono zatem w temperaturze nieco wyższej -  $750^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 6. Widma dyfrakcyjne dla proszków zawierających 10% dodatku żelaza. Markerami oznaczono położenia pików od faz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i Fe. Pozostałe piki pochodzą od fazy ferrytu baru

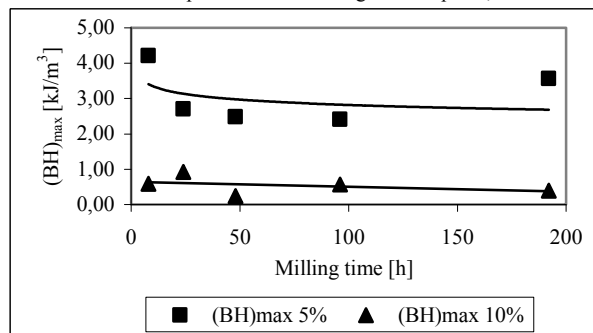
Fig. 6. Diffraction patterns for powders containing 10 wt.% of iron. Markers show position of peaks from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and Fe phases. Other peaks comes from barium ferrite phase. Milling time after 8, 48 and 192 hs

Wyniki badań właściwości magnetycznych proszków poddanych wyżarzaniu przedstawiono na rysunkach 7 i 8. Wykazały one, że właściwości magnetyczne zmniejszają się wyraźnie. Spadek właściwości był znacznie większy w próbkach zawierających 10% Fe.



Rys. 7. Wyniki pomiarów koercji i remanencji próbek proszków mielonych w różnych czasach i poddanych wygrzaniu w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  w atmosferze argonu w czasie 1 h

Fig. 7. Coercivity and remanence of powders milled for different times and annealed at temperature  $700^{\circ}\text{C}$  at argon atmosphere, time 1 h

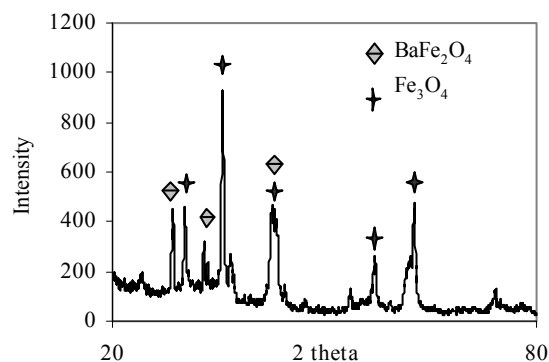


Rys. 8. Wyniki pomiarów energii  $(\text{BH})_{\text{max}}$  próbek proszków mielonych w różnych czasach i poddanych wygrzaniu w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  w atmosferze argonu w czasie 1 h

Fig. 8.  $(\text{BH})_{\text{max}}$  of powders milled for different times and annealed at temperature  $700^{\circ}\text{C}$  in argon atmosphere, time 1 h

Dyfrakcyjna analiza fazowa proszku mielonego 192 h po wyżarzaniu, przedstawiona na rysunku 9, dowodzi, że heksagonalny ferryt baru uległ rozkładowi na inne fazy. Widoczne są piki pochodzące od faz magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i ferrytu o strukturze spinelu  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , a także piki o niskiej intensywności, pochodzące od fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Proces wyżarzania w temperaturze  $750^{\circ}\text{C}$  w czasie 1 h doprowadził zatem do rozkładu heksagonalnej fazy  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  na skutek jej reakcji z wydzieleniami żelaza.



Rys. 9. Przykładowe widmo proszku po procesie wygrzewania w atmosferze argonu w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$ . Markerami zaznaczono położenie pików pochodzących od widm faz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$

Fig. 9. An example diffraction pattern of powder milled and subsequently annealed in argon atmosphere at temperature  $700^{\circ}\text{C}$ . Markers show positions of peaks from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  phases

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że w czasie długotrwałego mielenia mieszaniny ferryt baru-żelazo ziarna Fe ulegają rozdrobnieniu do wielkości około 20 nm, które u innych materiałów magnetycznie twardej (Nd-Fe-B, Sm-Fe-N) zapewnia efektywne działanie magnetycznych oddziaływań wymiennych na właściwości materiału.

Zaobserwowano jednak występowanie niekorzystnego zjawiska częściowej amorfizacji ferrytu baru, co w efekcie prowadzi do obniżenia właściwości magnetycznych. Przywrócenie wyjściowego składu fazowego poprzez wyżarzanie okazało się niemożliwe z powodu reakcji cząstek żelaza z heksagonalną fazą ferrytu baru  $BaFe_{12}O_{19}$  i jej rozkład na ferryt o strukturze spinelu  $BaFe_2O_4$  oraz tlenek  $Fe_3O_4$ . Proces ten wpływa niekorzystnie na właściwości magnetyczne otrzymanych materiałów.

Należy zatem stwierdzić, że długotrwałe mielenie proszku ferrytu baru z metalicznym żelazem, pomimo że prowadzi do odpowiedniego rozdrobnienia faz, wywołuje jednak również niekorzystne zmiany w mikrostrukturze, powodujące obniżenie właściwości magnetycznych.

*Praca została sfinansowana z grantu Komitetu Badań Naukowych nr 4 T08A 037 23.*

## LITERATURA

- [1] Manaf A., Buckley R.A., Davies H.A., Leonowicz M., Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1991, 101, 1.
- [2] Pal M., Bid S., Pradhan S.K., Nath B.K., Das D., Chakravorty D., Synthesis of nanocomposites comprising iron and barium hexaferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004, 269, 42-47.
- [3] Masafumi Koike, Osami Abe, Redox synthesis of magnetic powder under mixing-grinding of metallic iron and hydrated iron oxide, *Solid State Ionics* 2004, 172, 217-220.
- [4] Bercoff P.G., Bertorello H.R., High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1998, 187, 169-176.
- [5] Kaszuwara W., Witkowski A., Leonowicz M., Właściwości materiałów magnetycznie twardych o strukturze kompozytowej, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 12, 378-383.

Recenzent  
Bogumił Węgliński