

Waldemar Kaszuwara<sup>1</sup>, Artur Witkowski<sup>2</sup>, Marcin Leonowicz<sup>3</sup>, Rafał Wróblewski<sup>4</sup>

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Centrum Doskonałości NanoCentre, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa  
e-mail: wkaszu@inmat.pw.edu.pl, Witkowskiartur@poczta.fm, mkl@inmat.pw.edu.pl, rwrublewski@inmat.pw.edu.pl

Piotr Pawlik<sup>5</sup>

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa  
e-mail: pawlik@mim.pcz.czyst.pl

## MAGNETYCZNIE TWARDE KOMPOZYTY OTRZYMYWANE PRZEZ DEWITRYFIKACJĘ SZKIEŁ $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Praca zawiera wyniki badań, których celem było otrzymanie magnetycznie twardych kompozytów funkcjonalnych zawierających wydzielenia fazy  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  w niemagnetycznej osnowie ceramicznej i określenie ich właściwości magnetycznych. Materiał otrzymywano z mieszaniny proszków  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z dodatkiem tlenku  $\text{B}_2\text{O}_3$ , który przy odpowiednich warunkach chłodzenia pozwala na uzyskanie materiału w postaci amorficznej. Mieszanina składników wyjściowych, o składzie  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3(1 \text{ lub } 2)\text{B}_2\text{O}_3$ , była wstępnie wyżarzana, a następnie uzyskany materiał topiono i odlewano metodą „suction casting”, uzyskując próbki w kształcie walca o średnicy 2 mm. Materiały bezpośrednio po odlewaniu zawierały fazę amorficzną z wydzieleniami  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o kształcie zależnym od zawartości  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Dyfrakcyjna analiza fazowa wykazała, że w czasie chłodzenia materiału o mniejszej zawartości tlenku szklotwórczego ( $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$ ) w fazie amorficznej zachodzą procesy wydzieleniowe. Właściwości magnetyczne obu materiałów są w tym stanie bardzo słabe (wyższą koercję wykazuje materiał o mniejszej zawartości  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Temperatura dewitryfikacji otrzymanych szkieł wpływa silnie na ich właściwości magnetyczne. Wpływ ten zależy od zawartości tlenku szklotwórczego. Przy mniejszej zawartości  $\text{B}_2\text{O}_3$  koercja i remanencja rosną wraz ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia wartości maksymalnych (w temperaturze  $900\pm 950^\circ\text{C}$ ). Dla składu  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  właściwości polepszały się w całym badanym zakresie temperatur (do  $1100^\circ\text{C}$ ). Po dewitryfikacji w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  materiał ten posiadał koercję ponad 3-krotnie, a remanencję ponad 2,5-krotnie większą niż materiał o składzie  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$ . W obu badanych materiałach istniała faza magnetycznie twarda  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Przy większej zawartości  $\text{B}_2\text{O}_3$  stwierdzono również obecność fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Poziom właściwości materiału  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  umożliwia jego techniczne zastosowanie.

Słowa kluczowe: materiały magnetycznie twarde, ferryty baru, dewitryfikacja szkieł

## HARD MAGNETIC COMPOSITES PROCESSED BY DEVITRIFICATION OF $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ GLASSES

Hard magnetic composites containing barium ferrite precipitates in a ceramic (non magnetic) matrix were investigated. The materials were obtained from basic compounds:  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with addition of  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Mixtures of powders having nominal compositions  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  and  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  were annealed at  $1000^\circ\text{C}$  for 24 h in air atmosphere. The annealing products were melted and rapidly solidified by suction casting. A cylindrical die, with 2 mm diameter, was used. The samples were in a form of rods, tubes and tubes with a core. The X-ray analysis revealed that the materials contained  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  precipitates in an amorphous matrix (Fig. 1). The amount of the  $\text{B}_2\text{O}_3$  affected the shape of the precipitates (Fig. 3). The magnetic properties of the as-cast samples were very poor (Figs. 6, 7 and Tab. 2). The hard magnetic composites were obtained by devitrification of the amorphous phase. The devitrification temperature affected the magnetic properties of the materials in a very small extend (Figs. 8, 9). The highest values of the remanence and coercivity were obtained for the  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  samples after annealing at temperatures in the range  $900\pm 950^\circ\text{C}$  and for the  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  specimens annealed at  $1100^\circ\text{C}$ , respectively. The both materials contained the  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  hard magnetic phase after devitrification (Fig. 1), however in  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  samples the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  phase was also found. This fact suggests that large part of the  $\text{BaO}$  reacted with  $\text{B}_2\text{O}_3$ , however some free  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  also remain. On the other hand a higher content of the non magnetic ceramic matrix, from  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  system, forms a magnetic insulating layer between the hard magnetic grains. As a result the coercivity of the  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  was much higher than those for the  $4\text{BaOFe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  system (Tab. 2).

Keywords: hard magnetic materials, barium ferrites, glass devitrification

## WPROWADZENIE

Ferryty, o ogólnym składzie chemicznym  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  i właściwościach magnetycznych zmieniających się w szerokim zakresie w zależności od rodzaju atomu metalu M, zastosowano po raz pierwszy jako materiały magnetycznie twarde (M=Ba, Sr) w latach pięćdziesią-

tych XX wieku. Obecnie ferryty baru i strontu dominują na światowym rynku magnezów. Wartość produkowanych na świecie ferrytów magnetycznie twardych stanowi blisko 50% wartości wszystkich wytwarzanych ma-

<sup>1</sup> dr hab. inż., <sup>2,4</sup> mgr inż., <sup>3</sup> prof. dr hab. inż., <sup>5</sup> dr

gniesów, natomiast wagowo stanowią one aż ponad 95% światowej produkcji tych materiałów.

Od kilku lat widoczny jest ponowny wzrost zainteresowania naukowców magnetycznie twardymi ferrytami baru i strontu. Wynika to z możliwości podwyższenia ich właściwości magnetycznych, zwłaszcza koercji, przez rozdrobnienie ziarna do wielkości nanometrów [1] oraz z perspektywy zastosowania jako nośników informacji o ultradużych gęstościach zapisu. Przegląd aktualnej literatury utwierdza w przekonaniu, że obecnie podejmowane są liczne próby poprawy właściwości magnesów ferrytowych. Rozwijana jest metoda mechanicznej syntezy i mechanicznego mielenia ferrytów magnetycznie twardych w celu uzyskania ziaren o wielkości nanometrów i ewentualnie wydzieleni fazy magnetycznie miękkiej [1]. Ten sam cel przyświeca pracom, w których proszki ferrytowe poddaje się kontrolowanej redukcji w odpowiednich atmosferach [2]. Wiele spośród publikowanych prac dotyczy badań nad metodą otrzymywania nanokrystalicznych ferrytów przez dewitryfikację szkieł. Jej podstawową zaletą jest możliwość uzyskania materiału litego o określonym kształcie, a więc mającego właściwości użytkowe.

Substancjami wyjściowymi są tlenek lub węgiel baru (strontu),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz tlenki szklotwórcze. W większości prac jako tlenki szklotwórcze stosowane są:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Odpowiednia mieszanina proszków poddawana jest wyżarzaniu ujednorodniającemu. W efekcie uzyskuje się skład fazowy zgodny z układem równowagi [3-5]. Materiał następnie jest topiony i szybko chłodzony ze stanu ciekłego. Autorzy dostępnych publikacji ograniczają się do opisu metody chłodzenia bez podawania jej parametrów, w której po szybkim chłodzeniu otrzymuje się materiały w pełni amorficzne lub zawierające wydzielenia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [6].

Proces dewitryfikacji szkieł przy nagrzewaniu rozpoczyna się w temperaturze około  $550^\circ\text{C}$ . Sekwencja reakcji zależy od składu chemicznego, a przede wszystkim rodzaju użytego tlenku szklotwórczego. W szklach zawierających stront w obecności  $\text{B}_2\text{O}_3$  obserwowano powstawanie następujących faz:  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_{1,7}\text{FeB}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$  i  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , natomiast w obecności  $\text{B}_2\text{O}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_6\text{BiFeB}_x\text{O}_y$ ,  $\text{BiFeO}_3$  oraz  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [7, 8]. Dewitryfikacja prowadzona jest w przedziale temperatur  $600\div 1000^\circ\text{C}$ . Po tym procesie uzyskuje się strukturę kompozytu, tzn. magnetycznie twarde wydzielenia ferrytu odizolowane są niemagnetyczną osnową faz z układu BaO-tlenek szklotwórczy. Wydzielenia ferrytu posiadają średnicę od 40 do około 300 nm oraz grubość od 10 do 50 nm (odpowiednio dla podanych temperatur  $550$  i  $1000^\circ\text{C}$ ) [7]. Remanencja magnesów początkowo rośnie wraz z temperaturą wyżarzania aż do wartości wynikającej z udziału fazy magnetycznie twardej. Optymalne ze względu na wartości koercji temperatury wyżarzania zależą od składu chemicz-

nego materiału. Osiąga się koercję na poziomie  $500$  kA/m [7].

Kluczowym problemem dla tych materiałów jest optymalizacja składu chemicznego. Biorąc pod uwagę możliwość zastosowania różnych tlenków szklotwórczych oraz różnego stosunku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do BaO, jest to zadanie bardzo trudne. W literaturze nie są publikowane optymalne składy chemiczne materiałów. Skład chemiczny materiału, poza optymalnymi właściwościami magnetycznymi, musi zapewnić też odpowiednią zdolność zeszklenia. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki opisujące wpływ zawartości tlenku szklotwórczego  $\text{B}_2\text{O}_3$  na mikrostrukturę i właściwości materiałów odlewanych metodą „suction casting”, która pozwala uzależnić szybkość chłodzenia od wymiarów odlewanej próbki.

## METODYKA BADAŃ

Materiałami wyjściowymi do uzyskania szkieł były: węgiel baru ( $\text{BaCO}_3$ ), tlenek żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i tlenek baru ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Składniki te były mieszane w takich proporcjach, aby po termicznym rozkładzie węgla baru uzyskać materiały o składach:

- $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  (materiał I),
- $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_32\text{B}_2\text{O}_3$  (materiał II).

Mieszaniny proszków były prasowane i wyżarzane w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  w czasie 24 h w atmosferze powietrza. Tak uzyskane materiały wyjściowe były topione za pomocą palnika (temperatura około  $1400^\circ\text{C}$ ) w tyglach szamotowych i odlewane metodą „suction casting” w formie pozwalającej na otrzymanie próbek w kształcie walca o średnicy 2 mm. Podciśnienie przy odlewaniu zostało wytworzone za pomocą pompy rotacyjnej. Zastosowano zbiornik wyrównawczy ciśnienia o objętości ok.  $1\text{ m}^3$ .

Po odlaniu próbki poddano wyżarzaniu w zakresie temperatur od  $750$  do  $1100^\circ\text{C}$ , w czasie 1 h i atmosferze powietrza.

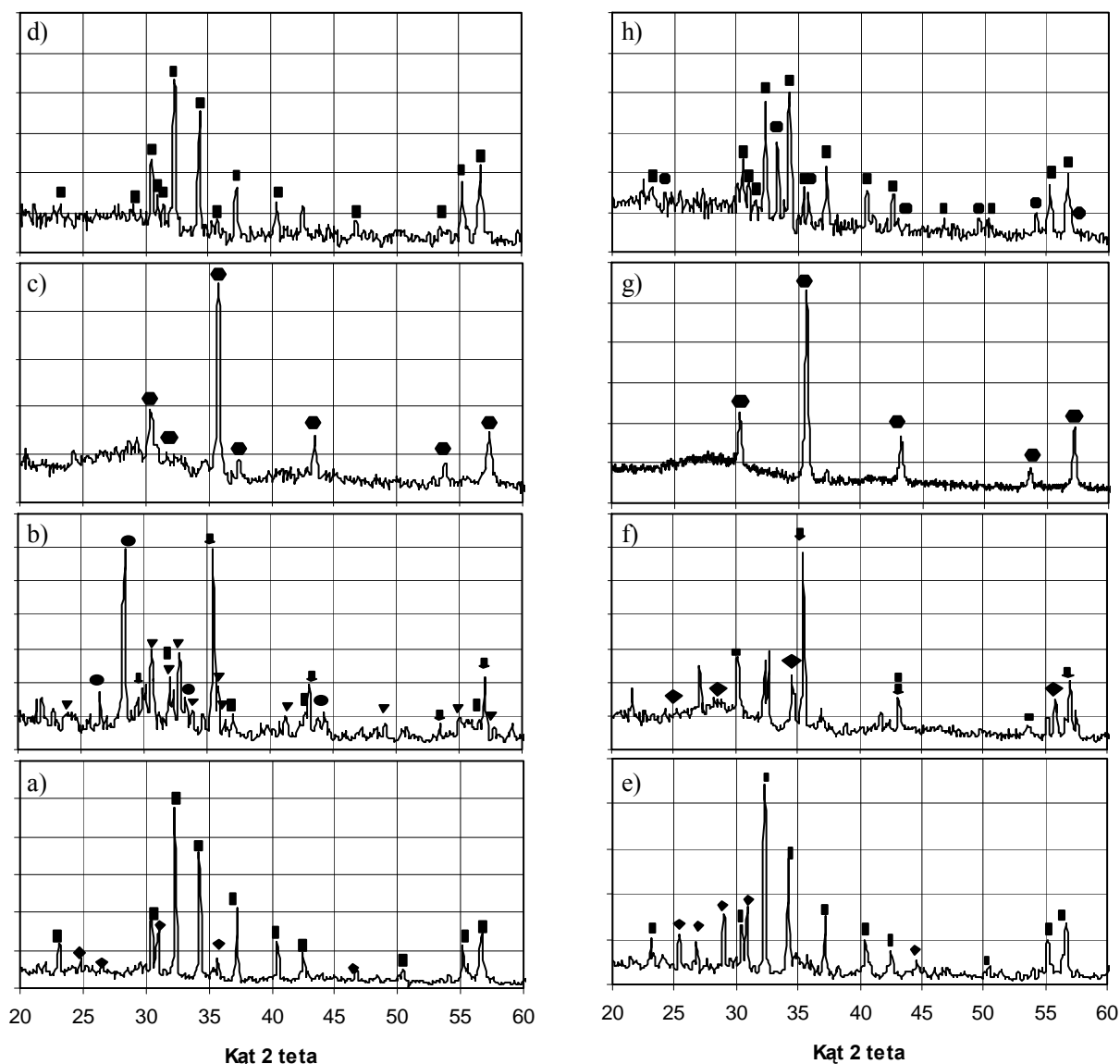
Struktura fazowa materiałów bezpośrednio po odlewaniu oraz następującym później wyżarzaniu była badana metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Badania magnetyczne przeprowadzono za pomocą magnetometru typu VSM.

## WYNIKI BADAŃ

### Zmiany struktury fazowej

Składy fazowe materiałów po kolejnych etapach procesu otrzymywania magnetycznie twardego kompozytu zostały określone metodą rentgenowskiej analizy fazowej i przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Dyfrakcyjna analiza fazowa materiału 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w stanie wyjściowym (a), po stopieniu i chłodzeniu na powietrzu (b), po odlewaniu metodą „suction casting” (c) i po dewitryfikacji w temperaturze 1100°C w czasie 1 h (d) oraz materiału 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w stanie wyjściowym (e), po stopieniu i chłodzeniu na powietrzu (f), po odlewaniu metodą „suction casting” (g) i po dewitryfikacji w temperaturze 1100°C w czasie 1 h (h): ▾ - Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ◆ - Ba<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, ■ - Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ▣ - BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, ● - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▼ - Ba<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>O<sub>22</sub>, ○ - BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Fig. 1. XRD analysis of 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample: initial state (a), melted and air solidified (b), as suction cast (c) and dewitrified at a temperature 1100°C within 1 h (d), 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample: initial state (e), melted and air solidified (f), as suction cast (g) and dewitrified at a temperature 1100°C within 1 h (h)

W stanie wyjściowym (po wyżarzaniu mieszaniny proszków BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w obu badanych materiałach występowały fazy BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> oraz Ba<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Nie wykryto faz zawierających bor. Prawdopodobnie ich udział jest zbyt mały, aby piki dyfrakcyjne zostały jednoznacznie wyodrębnione z tła.

Topienie wyjściowych materiałów i chłodzenie ich na powietrzu zmieniło skład fazowy próbek w stosunku do stanu po wyżarzaniu. Jedyne w materiale I wykryto obecność ferrytu heksagonalnego BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> oraz o strukturze spinelu BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (rys. 1b). Fazę Ba<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, występującą po wyżarzaniu, zaobserwowano w materiale II (rys. 1f). W obu materiałach podstawową fazą był niestechiometryczny magnetyt Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Pojawiały się

również inne fazy tlenkowe żelaza i baru. Nie zidentyfikowano faz zawierających bor, jednak na uzyskanych dyfraktogramach istnieją piki, których nie udało się przypisać do faz z posiadanej bazy danych. W materiale II zaobserwowano wzrost intensywności tła dla kąta 2θ około 28° (rys. 1f). Świadczy to o obecności fazy amorficznej. Wynika stąd, że pewien udział fazy amorficznej można uzyskać już przy chłodzeniu w powietrzu.

W obu materiałach bezpośrednio po odlewaniu metodą „suction casting” występowała faza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz faza amorficzna (rys. 1c i g). Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że w przypadku materiału I (o mniejszej zawartości tlenku szkłotwórczego) można przypuszczać, że w fazie amorficznej rozpoczęły się procesy krystalizacji.

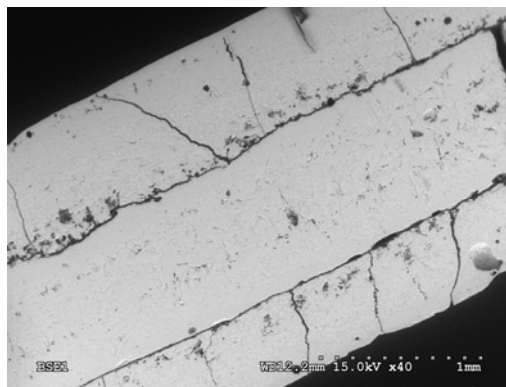
zacji. Świadczy o tym obecność pików o małej intensywności w zakresie kątów, gdzie pojawia się podwyższenie intensywności tła, spowodowane obecnością fazy amorficznej (rys. 1c).

Wyżarzanie uzyskanych materiałów w temperaturze 1100°C w czasie 1 h prowadzi do krystalizacji i przemian fazowych w fazie amorficznej. Dyfrakcyjna analiza fazowa materiału I wykazała istnienie heksagonalnego ferrytu baru (rys. 1d). Nie wykryto obecności istniejącej przed wyżarzaniem fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pojedyncze niezidentyfikowane piki mogą pochodzić od faz z układu  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ . W materiale II (rys. 1h) również przeważa faza  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Oprócz niej występuje faza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , jednak jest to inna jej odmiana krystalograficzna niż wykryta w próbce przed dewitryfikacją. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że zwiększenie zawartości tlenku szklotwórczego ( $2\text{B}_2\text{O}_3$ ) prowadzi do związania większego udziału  $\text{BaO}$ , co powoduje, że w strukturze pozostaje faza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Zmiany mikrostruktury

Próbki po odlewaniu miały kształt prętów lub rurek. Naprężenia cieplne powstające przy szybkim chłodzeniu powodowały pękanie próbek prostopadle do osi oraz wzdłuż tworzącej w miejscu łączenia części formy. Obserwowano również „rurki z rdzeniem”, które powstawały przez wnikanie ciekłego materiału w utworzoną wcześniej rurkę (rys. 2). Mikrostruktura materiału I nie wykazywała znaczących różnic w zależności od miejsca obserwacji - badano ścianki rurek, rdzeń oraz pręciki. Rysunki 3a i b przedstawiają typowy obraz mikrostruk-

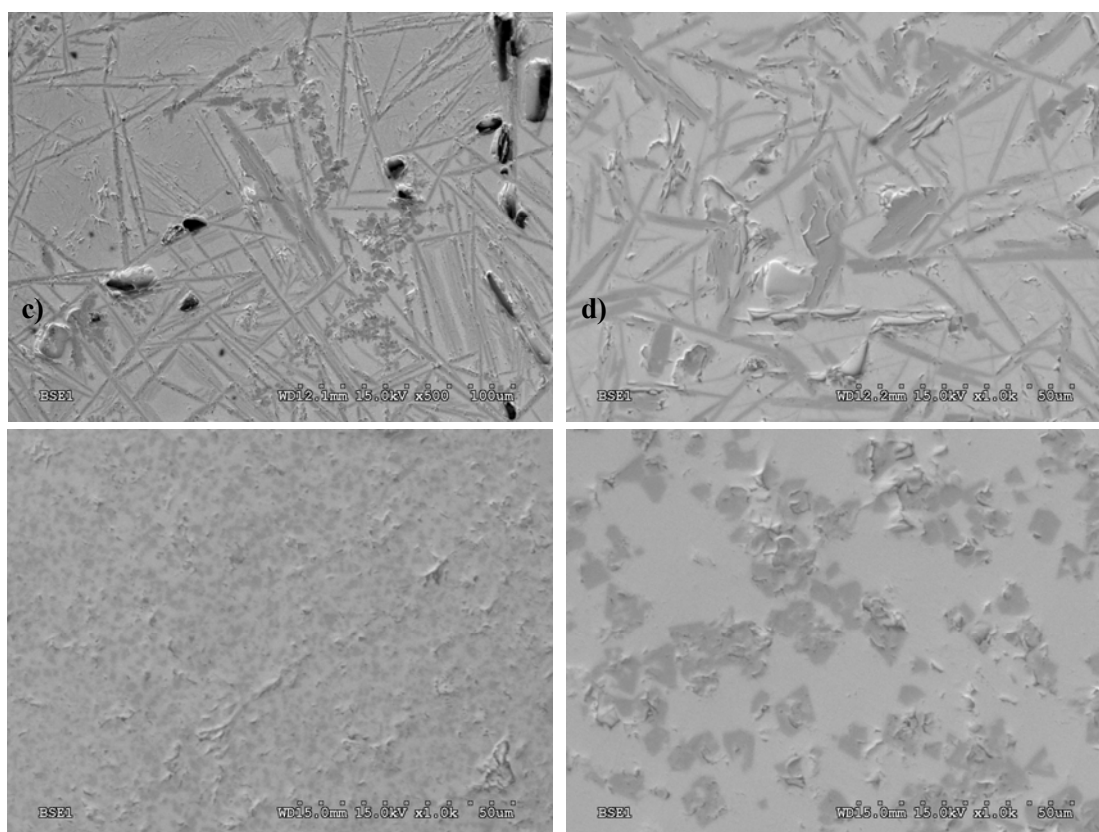
tury materiału I. Widoczne są ciemne wydzielienia w kształcie igieł zidentyfikowane na podstawie analizy EDS jako  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lub ewentualnie  $(\text{Fe, Ba})_2\text{O}_3$ . Dodatkowo stwierdzono obecność 2,14% at. Al i 2,71% at. Si. Są to zanieczyszczenia pochodzące z zastosowanego tygla szamotowego. Osnowę stanowi faza amorficzna o średnim składzie w % at.: 57,78% O, 3,22% Al, 6,42% Si, 20,34% Fe, 12,25% Ba. W analizie nie uwzględniono boru.



Rys. 2. Widok przekroju próbki -  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  po „suction casting” przedstawiający „rurkę z rdzeniem”; SEM, BSE

Fig. 2. SEM BSE image of  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  sample as suction cast tube with a core; SEM, BSE

Mikrostruktura materiału II, przedstawiona na rysunkach 3c i d, zawierała analogiczne składniki jak w materiale I: ciemne wydzielienia fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lub ewentualnie  $(\text{Fe, Ba})_2\text{O}_3$  oraz amorficzną osnowę o składzie (% at.): 25,5 B, 46,56 O, 2,07 Al, 4,87 Si, 12,91 Fe i 8,10 Ba. Wydzielienia fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nie miały jednak



Rys. 3. Mikrostruktura próbek po odlewaniu metodą „suction casting”:  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  obserwowana w „rdzeniu” (a) oraz w ściance rurki (b) i  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{2B}_2\text{O}_3$  obserwowana w przy krawędzi ścianki (c) oraz wewnątrz ścianki rurki (d), SEM, BSE

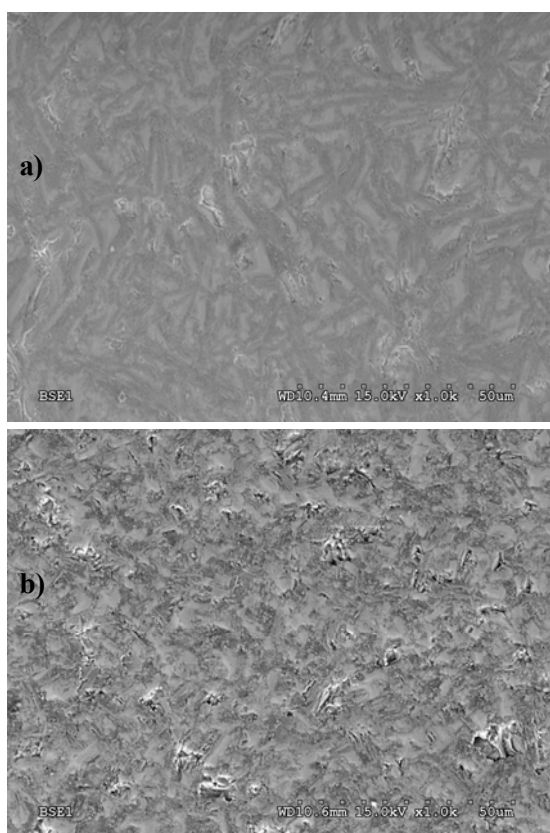
Fig. 3. Microstructure of as suction cast samples:  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$  core (a), tube wall (b) and  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{2B}_2\text{O}_3$  close to the tube verge (c), middle part of the tube, SEM, BSE

kształtu igieł, a stanowiły aglomeraty równoosiowych ziaren. Ich wielkość zależała wyraźnie od szybkości chłodzenia - odległości od ścianki formy.

Średni skład materiału I i materiału II podano w tabeli 1.

TABELA 1. Średni skład chemiczny (bez uwzględnienia B)  
TABLE 1. Average chemical composition (without B)

Pierwiastek	Skład chemiczny, % at.	
	Materiał I	Materiał II
O	58,08	59,18
Al	2,85	2,52
Si	5,03	5,37
Fe	24,06	24,13
Ba	9,97	8,80

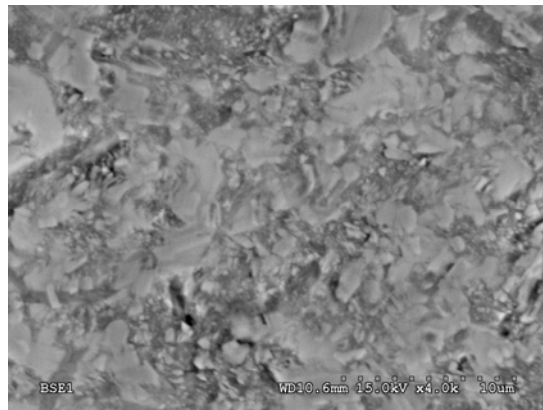


Rys. 4. Mikrostruktura próbek: a) 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po dewitryfikacji w temperaturze 1100°C w czasie 1 h; SEM, BSE

Fig. 4. Microstructure of: a) 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples after devitrification at a temperature 1100°C within 1 h; SEM, BSE

Dewitryfikacja materiałów przeprowadzona w temperaturze 1100°C w czasie 1 h zmienia zasadniczo ich mikrostrukturę (rys. 4). Widoczne są ciemniejsze obszary w kształcie odpowiadającym wydzieleniom fazy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obserwowanym bezpośrednio po odlewaniu (rys. 3). Obserwacje przy większych powiększeniach pozwoliły stwierdzić, że ciemne obszary nie są jednorodne,

lecz zawierają mieszaninę faz (rys. 5). Można przypuszczać, że w czasie dewitryfikacji następuje dyfuzja jonów Ba i O z fazy amorficznej do wydzieleni Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gdzie tworzy się heksagonalna faza ferrytu baru. W obszarach pierwotnie amorficznych również pojawia się kontrast świadczący o zachodzeniu procesów wydzieleniowych.

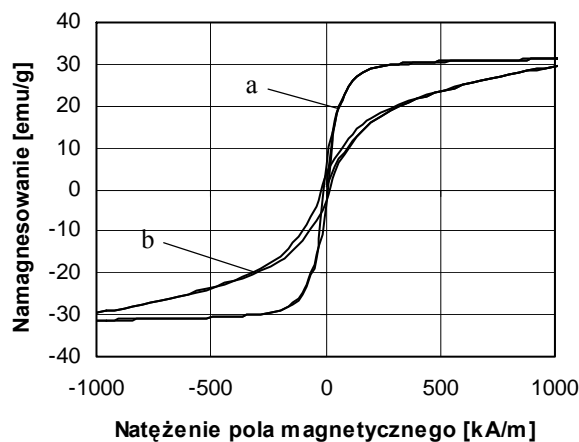


Rys. 5. Mikrostruktura próbki 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po dewitryfikacji w temperaturze 1100°C w czasie 1 h; SEM, BSE

Fig. 5. Microstructure of 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample after devitrification at a temperature 1100°C within 1 h; SEM, BSE

### Zmiany właściwości magnetycznych

Rysunki 6 i 7 przedstawiają pętle histerezy magnetycznej materiałów I i II zmierzone w stanie bezpośrednio po odlewaniu oraz po dewitryfikacji w warunkach dobranych na podstawie literatury (temperatura 950°C, czas 1 h). Właściwości magnetyczne badanych materia-



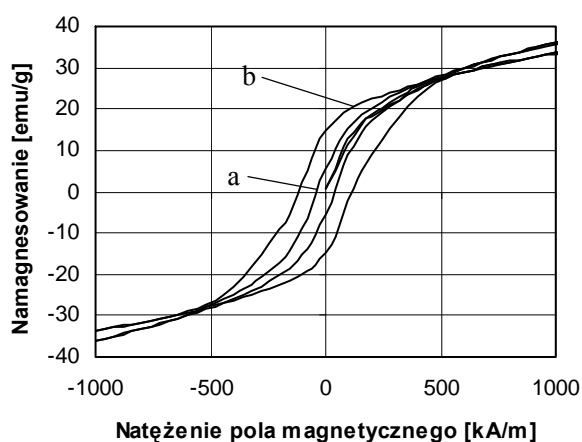
łów przedstawiono w tabeli 2.

Rys. 6. Pętle histerezy materiału 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezpośrednio po procesie „suction casting” (a) po odlewaniu oraz po dewitryfikacji w temperaturze 950°C w czasie 1 h (b)

Fig. 6. Hysteresis loops of 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample as suction cast (a) devitrified (at a temperature 950°C within 1 h) (b)

Bezpośrednio po odlewaniu materiał I posiada znacznie wyższą koercję, co może wynikać z obecności małych wydzieleni innych faz w osnowie amorficznej lub z anizotropii związanej z kształtem fazy ferromagne-

tycznej ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Wyższa wartość namagnesowania nasycenia świadczy o większym udziale faz ferromagnetycznych. Materiał ten charakteryzuje się również znacznie mniejszą podatnością magnetyczną. Materiał II posiada pętlę histerezy w większym stopniu zbliżoną do prostokątnej, a zastosowane pole magnesujące jest wystarczające do nasycenia magnetycznego materiału. Fakt, że materiał I nie nasycy się w zastosowanym polu magnetycznym, świadczy o obecności innych faz (o większym namagnesowaniu nasycenia). Są to najprawdopodobniej fazy krystalizujące z fazy amorficznej, których piki dyfrakcyjne, o intensywności niewiele wyższej od intensywności tła, są widoczne na rysunku 1c. W obu materiałach poziom badanych właściwości jest bardzo niski.



Rys. 7. Pętle histerezy materiału  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_32\text{B}_2\text{O}_3$  bezpośrednio po procesie „suction casting” (a) po odlewaniu oraz po dewitryfikacji w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  w czasie 1 h (b)

Fig. 7. Hysteresis loops of  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_32\text{B}_2\text{O}_3$  sample as suction cast (a) and devitrified (at a temperature  $950^\circ\text{C}$  within 1 h) (b)

TABELA 2. Właściwości magnetyczne badanych materiałów w stanie po odlaniu i wyżarzaniu w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  w czasie 1 h. W nawiasach podano wartości uzyskane bezpośrednio po odlewaniu

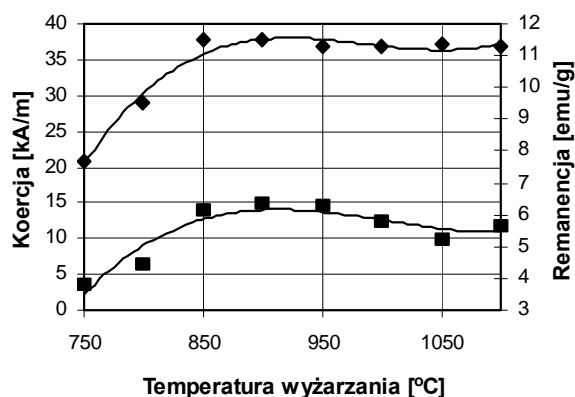
TABLE 2. Magnetic properties of investigated materials devitrified at a temperature  $950^\circ\text{C}$  within 1 h. In brackets the properties in as suction cast state are shown

Materiał	Koercja kA/m	Remanencja emu/g	Namagn. nasycenia emu/g	Podatność emu/gG
$4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{B}_2\text{O}_3$	36,56 (16,5)	5,447 (2,839)	39,732 (32,95)	$8,651 \cdot 10^{-3}$ ( $9,536 \cdot 10^{-3}$ )
$4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3$ $2\text{B}_2\text{O}_3$	116,06 (6,09)	14,892 (2,814)	36,428 (31,48)	$9,422 \cdot 10^{-3}$ ( $28,944 \cdot 10^{-3}$ )

Wyżarzanie w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  i czasie 1 h, w przypadku obu materiałów, doprowadziło do dużych zmian właściwości magnetycznych. Koercja materiału I wzrosła ponad 2-krotnie, natomiast materiału II - 19-krotnie. Jest to spowodowane pojawieniem się fazy magnetycznie twardej - ferrytu baru. Nastąpiło również, choć w znacznie mniejszym stopniu, zwiększenie nama-

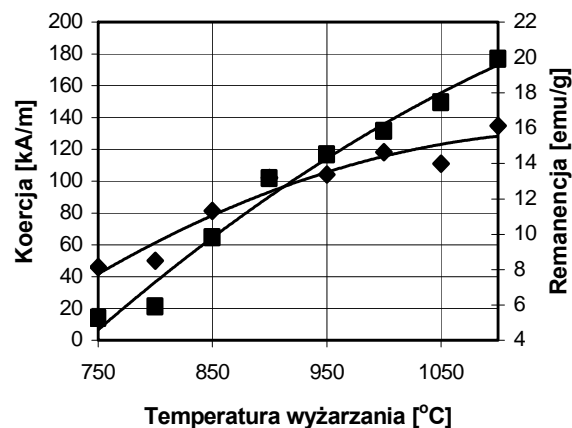
gnosowania nasycenia. Większą wartość  $M_s$  wykazuje materiał I, który zgodnie ze składem chemicznym powinien zawierać więcej fazy ferromagnetycznej. Pomimo to, jego remanencja jest mniejsza, co wiąże się z innym kształtem pętli histerezy - ze znacznie mniejszą koercją. Podatność magnetyczna jest w obu przypadkach bardzo podobna, co wskazuje na jednakowy mechanizm przemagnesowania w obu materiałach.

W pracy przeprowadzono również badania mające na celu określenie optymalnej, ze względu na właściwości magnetyczne, temperatury wyżarzania. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur  $750 \div 1100^\circ\text{C}$ , a ich wyniki przedstawiono na rysunkach 8 i 9. W materiale I koercja i remanencja zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania, osiągając maksymalne wartości w temperaturze około  $900^\circ\text{C}$ . Wyżarzanie w wyższych temperaturach sprawia, że koercja stabilizuje się na uzyskanym poziomie, natomiast remanencja zmniejsza się. Dla materiału II zależności te są inne, tzn. właściwości magnetyczne rosną wraz ze wzrostem temperatury. W badanym przedziale temperatur nie osiągnięto wartości maksymalnych.



Rys. 8. Zależność koercji i remanencji materiału  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_32\text{B}_2\text{O}_3$  od temperatury dewitryfikacji w czasie 1 h;  $\blacklozenge$  - koercja,  $\blacksquare$  - remanencja

Fig. 8. Effect of devitrification temperature (within 1 h) on the coercivity -  $\blacklozenge$  and remanence -  $\blacksquare$  of  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_32\text{B}_2\text{O}_3$  sample



Rys. 9. Zależność koercji i remanencji materiału  $4\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_32\text{B}_2\text{O}_3$  od temperatury dewitryfikacji w czasie 1 h;  $\blacklozenge$  - koercja,  $\blacksquare$  - remanencja

Fig. 9. Effect of devitrification temperature (within 1 h) on the coercivity - ◆ and remanence - ■ of 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że metoda otrzymywania ferrytów baru przez dewitryfikację szkieł może być z powodzeniem wykorzystana do wytwarzania tych materiałów o właściwościach magnetycznych na poziomie umożliwiającym ich techniczne zastosowanie. Możliwość kształtowania materiału w procesie odlewania ograniczają naprężenia cieplne powstające przy tak szybkim chłodzeniu. Prowadzą one do powstania pęknięć. Istnieje potrzeba optymalizacji szybkości chłodzenia tak, aby możliwe było stworzenie warunków do powstania fazy amorficznej i jednocześnie zapewnienie niskiego poziomu naprężeń własnych.

Metoda odlewania „suction casting”, przy zastosowanych parametrach procesu (szybkości chłodzenia), umożliwiła zeszklenie materiału o podwyższonej zawartości tlenku szklotwórczego B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przy jego mniejszej zawartości w fazie amorficznej widoczne są efekty krystalizacji, co objawia się obecnością pików dyfrakcyjnych o intensywności niewiele przewyższającej tło, w zakresie kątów charakterystycznych dla fazy amorficznej. Badania magnetyczne również wskazują na obecność w materiale 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bezpośrednio po odlewaniu, faz ferromagnetycznych o większej wartości namagnesowania nasycenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że optymalna temperatura dewitryfikacji szkieł z układu BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zależy od zawartości tlenku szklotwórczego. Przy jego większej zawartości konieczne jest stosowanie wyższych temperatur procesu dewitryfikacji.

Poziom właściwości magnetycznych uzyskanych materiałów (zwłaszcza materiału o składzie 4BaO6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) umożliwia ich zastosowanie techniczne. Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi [9, 10] wskazuje, że istnieje jeszcze możliwość podwyższenia tych właściwości głównie przez optymalizację składu chemicznego. Uzyskanie dużych wartości remanencji wymaga osiągnięcia jak największego udziału fazy ferrytu baru. Należy zatem zachować stosunek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do BaO odpowiadający fazie BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, stosując

nadmiar BaO, który jest wiązany przez tlenek szklotwórczy. Duże możliwości kształtowania mikrostruktury i właściwości dają zastosowanie różnych tlenków szklotwórczych. W większości publikacji autorzy obok B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosują jeszcze SiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiO<sub>2</sub> i inne. Liczba faz, jakie mogą powstać w układzie czteroskładnikowym, sprawia, że teoretyczne wyznaczenie optymalnego składu chemicznego jest praktycznie niemożliwe.

## LITERATURA

- [1] Bercoff P.G., Bertorello H.R., High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite, *J. Magn. Magn. Mat.* 1998, 187, 169.
- [2] Masafumi Koike, Osami Abe, Redox synthesis of magnetite powder under mixing-grinding of metallic iron hydrated iron oxide, *Sol. St. Ionics* 2004, 172, 217.
- [3] Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tret'yakov Yu.D., Jansen M., Phase Formation in the SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, *Rus. J. Inorgan. Chem.* 2003, 11, 1717.
- [4] D.D. Zaitsev, Kazin P.E., Tret'yakov Yu.D., Jansen M., Phase Relations in the SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, *Inorgan. Mater.* 2003, 12, 1319.
- [5] Sato H., Liquidus Surface and Isothermal Section Diagram at 1073 K in the SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0~50 mol %)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pseudo-Ternary System, *Mater. Trans., JIM* 1996, 11, 1672.
- [6] Zaitsev D.D., Kazin P.E., Garshew A.V., Tret'yakov Yu.D., Jansen M., Synthesis and Magnetic Properties of SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass-Ceramics, *Inorgan. Mater.* 2004, 8, 881.
- [7] Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tret'yakov Yu.D., Synthesis of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> based nanocomposites from the bismuth-boron-oxide glasses, *Join European Magnetic Symposia*, Drezno, Niemcy, 05-10.09.2004, materiały konferencyjne, 51.
- [8] Sato H., Umeda T., Grain Growth of Strontium Ferrite Crystallized from Amorphous Phases, *Mater. Trans., JIM* 1993, 1, 76.
- [9] Rozlescu E., Rozlescu L., Popa P.D., Rozlescu N., BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fine crystals dispersed in a glassy matrix: magnetic and structural properties, *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 375-377, 1269-1272.
- [10] Rozlescu N., Rozlescu L., Craus N.L., Rozlescu E., Magnetic glass-ceramic containing fine ferrite crystals, *J. Magn. Magn. Mat.* 1999, 196-197, 463-464.

Recenzent  
Bogumił Węgliński