

УДК 621.318.1:538.22.082.78

О. С. Галкина  
Л. В. Лазарева

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАГНИТНОЙ ФАЗЫ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРО- И ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

Предлагается новый магнитный метод количественного определения концентрации магнитной фазы  $S_m$  в магнитных порошках и изделиях из них. Метод основан на измерении концентрационных зависимостей намагниченности насыщения порошков типа  $I_s = f(c)$  и сравнении этих величин, приведенных к значению  $S = 100\%$  (где  $S$  — объемная концентрация или плотность упаковки порошка в измеряемом образце) со значением  $I_{s, эт}$  — эталона. Проведено сравнение предлагаемой методики с результатами определения концентрации магнитной фазы в порошках методом рентгеноструктурного анализа. Результаты, полученные этими двумя методами, совпадают с точностью до 2–3%. Простота и надежность предлагаемой методики позволяет использовать ее не только при научных исследованиях, но и непосредственно в условиях производства.

Высокодисперсные ферро- и ферритмагнетики — магнитные порошки являются интересными объектами для физических исследований. Они представляют собой ансамбли взаимодействующих мелких магнитных частиц с размерами, большими размеров суперпарамагнетизма, для которых до конца еще не выяснены причины, обуславливающие характер магнитных взаимодействий при их намагничивании и перемагничивании. Кроме того, магнитные порошки служат исходными материалами для производства различных изделий — от всевозможных ферритов и постоянных магнитов до магнитных жидкостей и различных типов носителей записи информации.

Известно, что магнитные характеристики порошков и изделий из них зависят как от структуры и магнитных свойств исходных частиц, так и от концентрации магнитной фазы [1–3]. Это находится в хорошем согласии с теоретическими работами Е. И. Кондорского [4]. Однако до сих пор не существует надежного метода количественного экспресс-анализа концентрации магнитной фазы, который был бы, во-первых, универсальным, т. е. годился как для исследований порошков из окислов, так и для высокодисперсных ферромагнитных металлов, и, во-вторых, не уступал по точности сложным методам рентгеновского и химического анализов, а по простоте и рентабельности мог бы превосходить их.

Так, специальные методы, применяемые для определения объемной концентрации магнитной фазы в рабочем слое магнитных лент: так называемый «метод сжигания» [5], электронно-оптический [6] и геометрический [7], помимо большой трудоемкости обладают очень малой точностью.

Более простым является «магнитный метод», предложенный в [8]. Однако точность этого метода невелика. Предлагаемый нами магнитный метод количественной оценки  $S_m$  пригоден для различных типов высокодисперсных магнетиков. Он формально основан на той же зако-

номерности, которая лежит в основе определения количества аустенита в сталях [9]:

$$I_{s\text{спл}} = I_{sm} C_m, \quad (1)$$

где  $I_{s\text{спл}}$  и  $I_{sm}$  — намагниченность насыщения сплава и его магнитного компонента при данной температуре, а  $C_m$  — концентрация магнитного компонента в сплаве. Однако формальное применение этой закономерности для определения  $C_m$  в порошках не пригодно. Это связано с тем, что намагниченность насыщения порошка  $I_{s\text{пор}}$  зависит не только от исходной концентрации магнитной фазы  $C_m$  в нем, но также от плотности упаковки частиц в образце  $C_m$ , т. е.  $I_{s\text{пор}} = f(C_m, C_m)$ .

При  $C_m = 100\%$  плотность упаковки совпадает с концентрацией порошка в образце  $C$ , рассчитываемой как

$$C_1 \% = \frac{\rho_1}{\rho_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_0$  — плотности образца и материала исходных частиц. Исследования концентрационных зависимостей намагниченности насыщения, проведенные по разработанной нами методике [10], вплоть до значений  $C \sim 70\%$  на различных типах магнитных порошков (ферромагнитном  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ферромагнитном окисле  $\text{CrO}_2$  и высокодисперсном железе) показали, что для порошков всех типов характер зависимости  $I_s = f(C)$  — линейный.

Основываясь на этой закономерности, методику определения  $C_m$  для высокодисперсных магнетиков можно свести к следующему. На вибрационном магнитометре снимается зависимость  $I_s = f(C)$  вплоть до  $C \sim 40\text{—}45\%$  на одной и той же пробе порошка, помещенного в специальную измерительную камеру по методу, описанному [10]. Экстраполяция зависимости  $I_s = f(C)$  к  $C = 100\%$  дает значение  $I_{s100\%}$ . Концентрация магнитной фазы  $C_m$  в образце рассчитывается по формуле

$$C_m, \% = \frac{I_{s100\%}}{I_{s\text{эт}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где значение  $I_{s\text{эт}}$  с большой степенью точности должно совпадать с величиной

$$I_s = \sigma_s \rho \quad (4)$$

для материала частиц порошка ( $\rho$  — плотность материала). Для порошков из окисных материалов бывает трудно подобрать эталон, его нужно моделировать. Химическим или рентгеновским методом определяют  $C_m$  в одной небольшой пробе порошка из исследуемого материала. На этом порошке измеряют концентрационную зависимость намагниченности насыщения  $I_s = f(C)$  и проводят экстраполяцию этой зависимости вплоть до значений  $C = 100\%$ .

Эталон рассчитывается по этому значению  $I_{s100\%}$  и известной для данного образца величины  $C_m$  по формуле (1). Это значение  $I_{s\text{эт}}$  берется за основу при дальнейших исследованиях. При правильном определении величина  $I_{s\text{эт}}$  не должна существенно отличаться от теоретически рассчитываемой для данного материала.

Метод моделирования эталона нами проведен на порошках  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для порошка с известным  $C_m$  по измеренной зависимости  $I_s = f(C)$  проведен расчет  $I_{s\text{эт}} = I_{s100\%}$  при  $C_m = 100\%$ . Величина  $I_{s\text{эт}}$ , определенная экспериментально, незначительно отличалась от величины, рассчитанной теоретически. ( $I_{s\text{эт}} = 360$  Гс — экспериментальное

значение,  $I_s = 368$  Гс — теоретическое значение для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $T = 300$  К, полученное в работе [8], с учетом температурных поправок, определенных Неелем [11].) Многочисленные измерения на различных порошках  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показали, что значение  $I_s = 360$  Гс — наиболее вероятное для этой системы. Расхождение с теоретическим значением может быть связано, по-видимому, с отклонением от стехиометрии, наличием пор в частицах и тому подобным, а не с точностью измерений  $I_s$ .

Для проверки предлагаемого метода определения  $C_m$  и оценки его точности был поставлен специальный модельный эксперимент.

В качестве исследуемого объекта был выбран ферромагнитный порошок двуокиси хрома ( $\text{CrO}_2$ ) фирмы Дюпон. Концентрация магнитной фазы в этом порошке нам была неизвестна. Условно приняли, что она равнялась 100% ( $C_m = 100\%$ ). Из измерений зависимости  $B_s = f(C)$  (где  $B = 4\pi I$ ) получено значение  $B_{s100\%} = 4650$  Гс, которые мы и приняли за эталон ( $B_{\text{эт}}$ ). Добавляя к этому порошку определенные количества немагнитной фазы, получили целую серию порошков с различной концентрацией  $C_m$  в них. В качестве немагнитной фазы был использован порошок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , рентгеновская плотность которого практически совпадает с таковой для  $\text{CrO}_2$ . Поэтому весовые соотношения этих порошков в точности соответствуют их объемным концентрациям в образце.

Для получения порошков с равномерным распределением фаз по объему приготовленные навески заливались дихлорэтаном. Сосуды со смесью герметизировались и смесь перемешивалась в течение суток, после чего дихлорэтан испарялся. Были приготовлены порошки с концентрацией  $C_m$  магнитной фазы (условно) 90, 75, 50, 25 и 10%. Для всех образцов снимались зависимости  $B_s = f(C)$ . Графики этих зависимостей с экстраполяцией к  $C = 100\%$  приведены на рис. 1. По этим графикам для всех порошков определены величины  $B_{s100\%}$ . На рис. эти величины приведены у соответствующих графиков. Здесь же приведены значения  $C_m$ , рассчитанные для каждого образца по формуле (3), а также исходные концентрации  $\text{CrO}_2$ , точно заданные для изготовления порошков.

Видно, что величины  $C_m$ , определенные по магнитным измерениям, совпадают с исходной концентрацией  $\text{CrO}_2$  с точностью до нескольких процентов. После проведения модельных экспериментов предлагаемая методика определения концентрации магнитной фазы была тщательно проверена на серийных порошках  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  различных типов. Предварительно для этих порошков рентгеновским методом определялась концентрация немагнитной фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что позволило определить в них  $C_m$ :

$$C_m = C - C_\alpha. \quad (5)$$

Для порошка  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  типа 12 дополнительно была определена  $C_\alpha$  по химанализу. Затем проводились оценки  $C_m$  нашим методом. Сравнительные результаты, полученные этим методом, приведены в таблице.

Предлагаемый метод может быть применен и для анализа концентрации магнитной фазы в порошках из ферромагнитных металлов. Для них в качестве  $I_{s\text{эт}}$  берутся табличные значения этих величин для соответствующих металлов. Нами эта методика проверена на высокодисперсном железе, полученном в Институте коллоидной химии АН УССР электролизом в двухслойной ванне по методу [12]. Этим же методом можно определять концентрацию магнитной фазы в любом маг-

нитном изделии, в которое магнитный порошок входит лишь как один из компонентов.

Пусть, например, известно, что в изделие в качестве одного из компонентов входит порошок  $\text{CrO}_2$  с  $C_m=50\%$  (на рис. 1, кривая 4). На образце, сделанном из того же материала, что и готовое изделие, изме-

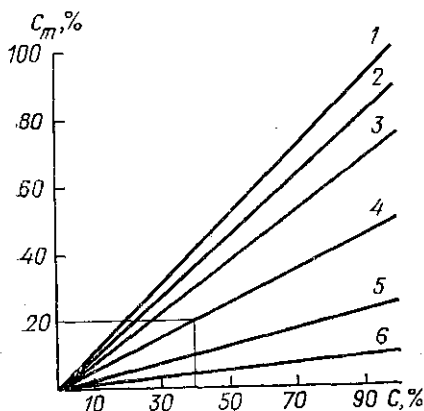


Рис. 1. Зависимость индукции насыщения от концентрации для порошков  $\text{CrO}_2$ : 1—100%  $C_m$  (условно), 2—90%  $C_m$  + 10%  $C_\alpha$ , 3—75%  $C_m$  + 25%  $C_\alpha$ , 4—50%  $C_m$  + 50%  $C_\alpha$ , 5—25%  $C_m$  + 75%  $C_\alpha$ , 6—10%  $C_m$  + 90%  $C_\alpha$

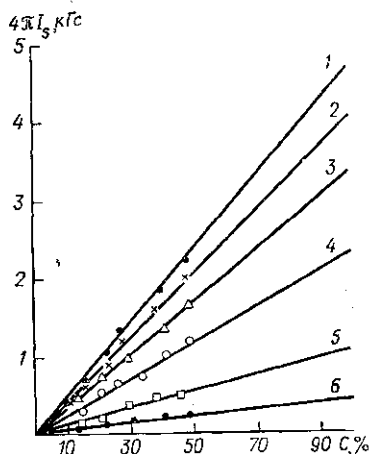


Рис. 2. Зависимость концентрации магнитной фазы от общей концентрации порошка в образце. Модельные концентрации магнитной фазы в порошках те же, что на рис. 1. Расчетные концентрации магнитной фазы: 1— $C_m=100\%$  (условно),  $B_{s100}=4650$  Гс; 2— $C_m=87\%$ ,  $B_{s100}=4050$  Гс; 3— $C_m=72,5\%$ ,  $B_{s100}=3370$  Гс; 4— $C_m=50\%$ ,  $B_{s100}=2320$  Гс; 5— $C_m=22,6\%$ ,  $B_{s100}=1050$  Гс; 6— $C_m=9,7\%$ ,  $B_{s100}=450$  Гс

ряется величина  $B_s$ . Предположим, что  $B_s=1000$  Гс. Тогда по кривой 4 рис. 1 определяем, что такому значению  $B_s$  соответствует объемная концентрация порошка в 40%, а по кривой для эталонного порошка находим, что при этом значении  $B_s$  концентрация магнитной фазы в образце, а следовательно, и в готовом изделии равна 20%. Для удобства таких расчетов все кривые рис. 1 можно пересчитать в координатах

Тип порошка	$B_s$ 100%, Гс, эксперимент	$C_\alpha$ , %, рентген	$C_m$ , %, рентген	$C_m$ , %, магнитный метод
12	4300	3,2*	96,7	96,7
6 <sub>1</sub>	3000	25,4	74,6	67
6 <sub>2</sub>	4200	5	95	93,5
ИЕН-10 (Бельгия)	4400	0	100	98

\* Для порошка типа 12 по химанализу  $C_\alpha=3,3\%$ . Наибольшее отклонение в значениях  $C_m$ , полученных двумя методами на порошке типа 6<sub>1</sub>, могут быть объяснены наличием в нем немагнитных примесей не только в виде  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но также и других, анализ на которые рентгеновским методом не проводился.

$C_m$  и  $f(C)$ . Тогда, определив по рис. 1 значение  $C$  для данного образца, по рис. 2 сразу определяется для него значение  $C_m$ .

Предлагаемый в данной работе магнитный метод определения концентрации магнитной фазы в высокодисперсных ферро- и ферри-магнетиках и изделиях из них по точности сравним с рентгеновским методом, а по простоте значительно его превосходит. Этот метод может быть применен в условиях производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Smaller P., Newman J. J. «IEEE Trans. Mag.», 1970, 6, № 4, 804.
2. Nauboka Caimiro. «J. Japan Soc. Powder and Powder Metal.», 1966, 13, N 4, 192.
3. Watt L. A., Morrish A. H. «J. Appl. Phys.», 1967, 3, N 1, 49.
4. Кондорский Е. И. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1952, 16, № 4, 398.
5. Мазо Я. А. Магнитная лента. М., 1975.
6. Якобсон Н. К. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1968, 32, № 7, 1206.
7. Глаголев А. А. Геометрические методы количественного анализа агрегатов под микроскопами. М., 1961.
8. Мазо Я. А. «Труды ВНИИТР», 1971, № 1, (20), 194.
9. Антик И. В., Кондорский Е. И., Островский Е. П., Садиков Б. А. Магнитные измерения. М.—Л., 1939.
10. Галкина О. С., Лазарева Л. В., Захарова Н. Н. «Заводская лаборатория», 1976, № 10, 1191.
11. Neel L. «Annal. Phys.», 1948, 12, 187.
12. Натансон Э. М. Коллоидные металлы. Киев, 1959.

Поступила в редакцию  
5.7 1977 г.  
Кафедра магнетизма