

УДК 537.622.6:537.874.76

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

© 2021 г. Д. А. Каликинцева<sup>1, \*</sup>, В. Ю. Бузько<sup>2</sup>, С. А. Вызулин<sup>1</sup>,  
А. И. Горячко<sup>2</sup>, Е. Л. Мирошниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования  
“Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко”  
Министерства обороны Российской Федерации, Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Кубанский государственный университет”, Краснодар, Россия

\*E-mail: delson17@yandex.com

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Образцы наноразмерного никель-цинкового феррита состава  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  (где  $x = 0.25$  и  $0.5$ ) синтезированы низкотемпературными золь-гель нитрат-цитратным и пирохимическим нитрат-мочевинным способами и отожжены при температурах  $500$  и  $900^\circ\text{C}$ . Синтезированные образцы исследованы методом сканирующей электронной микроскопии и с использованием векторного анализатора цепей.

DOI: 10.31857/S0367676521010142

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования электромагнитных свойств представителей семейства никель-цинковых ферритов обусловлены перспективностью использования таких магнитных материалов в качестве магнитных компонентов радиопоглощающих покрытий. Никель-цинковые ферриты состава  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  с высокой магнитной и диэлектрической проницаемостями могут быть использованы как в виде спеченной керамики, так и в составе композитов на основе полимерных матриц. Такие композиты, в зависимости от типа используемого полимера и магнитного радиопоглощающего ферритового наполнителя, отличаются высокой структурной прочностью, а также хорошей температурной и химической стойкостью, и значительными радиопоглощающими свойствами в различных частотных диапазонах.

Способ синтеза и последующая термическая обработка влияют не только на микроструктуру ферритов, но и на их радиопоглощающие характеристики [1]. Значения магнитных и диэлектрических проницаемостей [2, 3] ферритов, а также их ФМР-характеристик [4–6], зависят от способа синтеза и температуры последующего отжига материалов. Преимущество низкотемпературных

способов синтеза в том, что в результате этих синтезов образуются порошки ферритов, состоящие из наноразмерных частиц. Микроструктурные и магнитные свойства наноразмерных ферритов могут варьироваться в широких пределах, в зависимости от условий последующей термической обработки [7–9]. Целью настоящей работы является исследование радиопоглощающих свойств представителей семейства никель-цинковых ферритов и их зависимости от способа синтеза и термической обработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы порошков феррита с формулой  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  (где  $x = 0.25$  и  $0.5$ ) синтезированы золь-гель нитрат-цитратным и пирохимическим нитрат-мочевинным способами. Нитраты металлов  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч. д. а.),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч. д. а.) и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч. д. а.) являлись исходными материалами. Лимонная кислота (ч. д. а.) для нитрат-цитратного синтеза и мочевины (х. ч.) для нитрат-мочевинного синтеза использовались в качестве органических топливных комплексообразователей.

**Таблица 1.** Средний размер частиц порошков ферритов состава  $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированных нитрат-цитратным и нитрат-мочевинным способами

Образец	350ц	500ц	900ц	350м	500м	900м
$d$ , нм	$12 \pm 2$	$13 \pm 3$	$100 \pm 30$	$30 \pm 7$	$32 \pm 8$	$83 \pm 15$

В процессе нитрат-цитратного синтеза исходные материалы при смешении растворялись в бидистиллированной воде и постепенно подогревались до выпаривания воды и образования металлокомплексного геля при температуре около  $120^\circ\text{C}$ . При дальнейшем нагревании при температуре около  $350^\circ\text{C}$  гель постепенно выгорал с образованием порошка с наноразмерными гранулами феррита. При нитрат-мочевинном синтезе исходные материалы перемешивались в ступке без добавления воды до образования вязкой смеси, переносились в керамический тигель и постепенно нагревались со скоростью около  $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Самовозгорание реакционной смеси и образование порошка с наноразмерными гранулами феррита происходило при достижении температуры  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ .

Образцы синтезированных ферритов отжигались при температурах  $500$  и  $900^\circ\text{C}$ . Процесс отжига происходил в трубчатой печи с электронным контролем температуры. Нагрев образца до температуры отжига происходил в течение  $30$  мин, а сам отжиг – в течение одного часа.

Исследования микроструктуры образцов  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (где  $x = 0,25$ ), полученных двумя способами синтеза без отжига и с отжигом при температурах  $500$  и  $900^\circ\text{C}$ , проведены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе “JEOL JSM 7500F”. Средний диаметр наночастиц определяли на основании анализа нескольких микрофотографий для  $350\text{--}550$  измеренных наночастиц.

Изготовлены образцы композитов на основе ферритов и парафиновой матрицы. Содержание ферритового наполнителя  $60\%$  при толщине композитов –  $9$  мм. Коэффициенты отражения ( $K_{\text{отр}}$ ) для композитов феррит/парафин измерены с использованием векторного анализатора цепей “Deerace KC901V” коаксиальным методом в короткозамкнутой линии в частотном диапазоне  $0,015\text{--}7$  ГГц. Величина параметра  $K_{\text{отр}}$  характеризует радиопоглощающие свойства вставки в коаксиальный тракт. Для использованной схемы эксперимента  $K_{\text{отр}}$  определяется в основном энергией отраженных волн (энергия падающей волны поддерживалась постоянной). Затухание элек-

тромагнитной волны в образце приводит к уменьшению энергии волны, отраженной от границы вставка – металл короткозамыкателя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

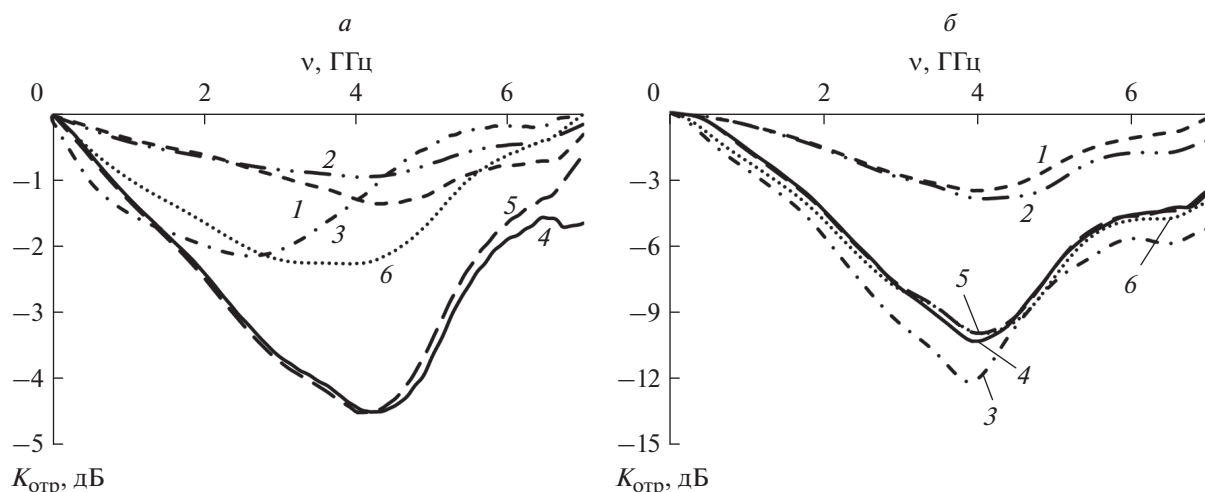
Средний диаметр наночастиц феррита, синтезированного нитрат-цитратным способом, без отжига составляет  $12 \pm 2$  нм, для нитрат-мочевинного синтеза –  $30 \pm 7$  нм.

Наблюдаемые различия в размере наночастиц можно объяснить тем, что при нитрат-мочевинном способе синтеза феррит образуется в результате возгорания реакционной смеси со значительным тепловыделением [10, 11]. Нитрат-цитратный синтез ферритов, в отличие от нитрат-мочевинного, происходит при более низкой температуре реакционной смеси без значительного тепловыделения [12].

Одночасовой отжиг при  $T = 500^\circ\text{C}$ , приводит к небольшому увеличению среднего размера наночастиц феррита, синтезированного обоими методами синтеза (см. табл. 1). Последующий одночасовой отжиг при  $T = 900^\circ\text{C}$ , приводит к увеличению среднего размера наночастиц феррита, синтезированного нитрат-цитратным способом, в большей степени, чем в случае нитрат-мочевинного синтеза (см. табл. 1).

Увеличение температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$  приводит к увеличению радиопоглощающих свойств у образцов ферритов при  $x = 0,25$  и  $0,5$  при нитрат-цитратном синтезе (рис. 1). При нитрат-мочевинном синтезе отжиг приводит либо к ухудшению радиопоглощающих свойств никель-цинкового феррита ( $x = 0,25$ ), либо не оказывает существенного влияния на указанные свойства ( $x = 0,5$ ). Указанные различия влияния отжига на радиопоглощающие свойства при различных способах синтеза объясняются различиями влияния отжига на увеличение размера частиц феррита, синтезированного различными способами.

Сравнение частотных зависимостей  $K_{\text{отр}}$  для образцов различного состава показало, что при  $x = 0,5$  радиопоглощающие свойства образцов ферритов выше по сравнению с ферритом при  $x = 0,25$ .



**Рис. 1.** Спектры отражения композитов на основе ферритов составов (а)  $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и (б)  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  синтезированных нитрат-цитратным способом без отжига (1) и отожженных при температурах 500 (2) и 900°C (3) и нитрат-мочевинным способом без отжига (4) и отожженных при температурах 500 (5) и 900°C (6).

При аналогичных способах синтеза и температурах отжига  $K_{\text{отр}}$  в точке минимума для образца при  $x = 0.5$  достигает значений на 2–10 дБ меньше по сравнению с составом при  $x = 0.25$ .

Максимальные радиопоглощающие свойства наблюдаются у образца при  $x = 0.5$ , синтезированного нитрат-цитратным способом и отожженного при  $T = 900^\circ\text{C}$  ( $K_{\text{отр}} \approx -12$  дБ). Образец при  $x = 0.5$ , синтезированный нитрат-мочевинным способом, является перспективным в качестве РПМ так как проявляет достаточно высокие радиопоглощающие свойства без отжига ( $K_{\text{отр}} \approx -10$  дБ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для образцов никель-цинковых ферритов установлено, что состав, способ синтеза и условия термообработки существенно влияют на их радиопоглощающие свойства, а именно:

1) образцы, синтезированные нитрат-цитратным способом отличаются меньшим размером частиц, по сравнению с образцами, синтезированными нитрат-мочевинным способом. Отжиг способствует увеличению размера частиц образцов, синтезированных нитрат-цитратным способом, в большей степени по сравнению с образцами, синтезированными нитрат-мочевинным способом;

2) увеличение температуры отжига порошка наноразмерного феррита приводит к увеличению радиопоглощающих свойств при нитрат-цитратном синтезе, и ухудшению либо отсутствию изменений – при нитрат-мочевинном синтезе;

3) образцы состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  отличаются более высокими радиопоглощающими свойствами, по сравнению с ферритом состава  $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Таким образом, наноразмерный феррит состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированный нитрат-мочевинным способом без отжига является перспективным радиопоглощающим материалом как в области низких, так и в области высоких частот ближнего СВЧ диапазона, что ранее было обнаружено авторами в работе [11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phadatare M.R., Salunkhe A.B., Khot V.M. et al. // J. Alloys. Compounds. 2013. V. 546. P. 314.
2. Peng C.-H., Hwang C.-C., Wan J. et al. // Mat. Sci. Engin. B. 2005. V. 117. P. 27.
3. Gao P., Rebrov E.V., Verhoeven T.M.W.G.M. et al. // J. Appl. Phys. 2010. No 107. Art. No 044317.
4. Valenzuela R., Beji Z., Herbst F. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. Art. No 07A329.
5. Bhattacharjee K., Pati S.P., Das G.C. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. Art. No 233907.
6. Rao B.P., Kim C.-O., Kim C. et al. // IEEE Trans. Magnet. 2006. V. 42. No 10. P. 2858.
7. Costa A.C.F.M., Diniz A. P., Silva V. J. et al. // J. Alloys. Compounds. 2009. No 483. P. 563.
8. Amiri Gh. R., Yousefi M.H., Aboulhassani M.R. et al. // Dig. J. Nanomat. Biostruct. 2010. V. 5. No 3. P. 719.
9. Reddy M.P., Madhuri W., Reddy N.R. et al. // J. Electroceram. 2012. No 28. P. 1.
10. Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1590; *Vyzu-*

- lin S.A., Buz'ko V.Y., Kalikintseva D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No 11. P. 1451.
11. Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Скуднев В.Ю. и др. // Сб. тр. конф. "Электромагнитное поле и материалы". (Москва, 2017). С. 337.
12. Вызулин С.А., Каликинцева Д.А., Мирошниченко Е.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1045; Vyzulin S.A., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No 8. P. 943.

## The influence of synthetic methods and heat treatment to nickel-zinc ferrite's microstructural and electromagnetic properties

D. A. Kalikintseva<sup>a, \*</sup>, V. Y. Buz'ko<sup>b</sup>, S. A. Vyzulin<sup>a</sup>, A. I. Goryachko<sup>b</sup>, E. L. Miroshnichenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Krasnodar Higher Military School named after General of the Army S.M. Shtemenko, Krasnodar, 350035 Russia

<sup>b</sup>Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

\*E-mail: delson17@yandex.com

Received July 20, 2020; revised August 28, 2020; accepted September 28, 2020

The samples of nanosized nickel-zinc ferrite with the composition  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (where  $x = 0.25$  and  $0.5$ ) were synthesized by low-temperature sol-gel nitrate-citrate and pyrochemical nitrate-urea methods and annealed at temperatures of 500 and 900°C. The synthesized samples were studied by scanning electron microscopy and using a vector network analyzer.