

*На правах рукописи*

СЕМИН Владимир Владимирович

**РАЗРАБОТКА ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРИТО-СТРОНЦИЕВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ  
МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ КАЛЬЦИЯ, БОРА  
И КРЕМНИЯ**

Специальность: 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Владимир - 2011

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология стекла и керамики» в  
ГОУ ВПО «Владимирский государственный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Христофоров Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Изгородин Анатолий Кузьмич

кандидат физико-математических наук  
Мельников Сергей Александрович

Ведущая организация: ФГУП "Спецмагнит", г. Москва

Защита состоится 18 мая 2011 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 в Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119991, ГСП–1, г. Москва, Ленинский проспект, д.49. Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Диссертационный совет Д002.060.02.

Автореферат разослан « \_\_\_ » апреля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор

А.Е.Шелест

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Технология магнитных материалов в последние годы претерпела существенные изменения. Выпуск магнитных изделий постоянно обновляется как по ассортименту, так и по видам. Повышаются требования, предъявляемые к данным материалам, особенно к магнитным характеристикам, остаточной индукции и коэрцитивной силе. Следствием этого является необходимость в улучшении качества сырьевых материалов, расширение сырьевой базы. Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что в настоящее время широко используются материалы и добавки, обеспечивающие важнейшие магнитные свойства с относительно простыми способами получения изделий.

Наиболее перспективными для широкого применения в народном хозяйстве являются оксидные феррито-стронциевые постоянные магниты. Используемое для их производства сырьё является недорогим, не имеющим стратегического значения, способ их изготовления прост и готовые изделия обладают высокими свойствами. Используются ферритовые магниты в медицине как источники слабых полей, в различных приборах: тахометрах; счётчиках воды и газа; уровнемерах; сигнальных устройствах и т.д..

В настоящее время лучшие зарубежные аналоги (Philips) производят магнито-твердые феррито-стронциевые магниты с магнитными свойствами: остаточной индукцией ( $B_r$ )  $0,38 \div 0,405$  Тл, коэрцитивной силой ( $H_{cb}$ )  $235 \div 250$  кА/м. В соответствии с ГОСТ РФ на магнито-твердые ферритовые материалы эти показатели должны иметь следующие величины: остаточная индукция  $0,34 \div 0,36$  Тл и коэрцитивная сила  $190 \div 215$  кА/м. Технические характеристики феррито-стронциевых магнитов на ОАО НПО "Магнетон", г. Владимир, составляют: остаточная индукция -  $0,34 \div 0,37$  Тл; коэрцитивная сила -  $195 \div 215$  кА/м. Сравнительные характеристики свойств феррито-стронциевых магнитов показывают отставание отечественной промышленности от мирового уровня.

Совершенствование композиций для производства магнитов с более высокими характеристиками и достижение их свойств на уровне мировых показателей является несомненно актуальной задачей.

**Целью** настоящей диссертационной работы является разработка шихты для производства феррито-стронциевых магнитов с показателями их магнитных свойств на мировом уровне.

Исходя из цели работы, решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния легирующих добавок на свойства феррито-стронциевых магнитов.

2. Определение интервалов варьирования легирующих добавок.
3. Исследование совместного воздействия модифицирующих добавок на изменение свойств магнитов.
4. Определение факторов и уровней их варьирования для расчета математической модели в системе «состав шихты-свойства магнитов». Расчет уравнений регрессии взаимосвязи состава шихты с характеристиками готового изделия.
5. Выбор оптимальных концентраций легирующих добавок, обеспечивающих максимальное значение коэрцитивной силы при остаточной индукции не менее 0,4 - 0,405 Тл.
6. Синтез феррито-стронциевых магнитов с легирующими добавками в области оптимума составов шихты и определение стабильности воспроизведения результатов.
7. Апробация полученных результатов в производственных условиях.

### **Научная новизна**

- Установлено, что наибольшие значения  $H_{cb}$  и  $B_r$  обеспечивают размер частиц шихты  $0,48 \div 0,46 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ .
- Показано, что раздельное введение добавок в шихту оксидов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  во всех случаях приводит к росту  $B_r$  и  $H_{cb}$ , при этом зависимость для  $H_{cb}$  носит экстремальный характер и максимальная точка экстремума для каждой добавки различна.
- Определено, что увеличение  $B_r$  и  $H_{cb}$  обусловлено ростом доли кристаллической фазы при легировании феррита-стронция добавками.
- Установлено, что уменьшение концентрации борной кислоты в составе модифицированной шихты приводит к изменению содержания кристаллических фаз ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- Уменьшение концентрации оксида кремния приводит к уменьшению содержания кристаллических фаз материала. Преимущественное влияние на увеличение эксплуатационных характеристик оказывает фаза  $\text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Методами математического моделирования установлена взаимосвязь свойств полученного магнитного материала с составом композиций для систем: «порошок феррита стронция –  $\text{CaCO}_3$  –  $\text{SiO}_2$  –  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ».
- Показано, что для обеспечения оптимальных свойств магнитные частицы должны быть размером однодоменного порядка. Произведена модификация композиций для получения феррита стронция путем введения легирующих добавок.

### **Практическая ценность**

Разработан состав шихты для синтеза магнито-твёрдого материала на основе феррито-стронциевого порошка с добавлением легирующих добавок, обеспечивающие магнитные свойства на мировом уровне. Установлен гранулометрический состав шихты обеспечивающий повышенные характеристики

изделий. Результаты исследований внедрены в соответствии с техническим заданием на ОАО НПО «Магнетон» (г.Владимир).

#### **На защиту выносятся:**

- результаты экспериментальных исследований воздействия технологических факторов на производство магнитного материала на основе феррита стронция с модифицирующими добавками;
- результаты математического моделирования по влиянию ингредиентов композиции на свойства материала и оптимизации состава магнитного материала.

#### **Апробация работы**

Основные положения диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на следующих конференциях: Всероссийской научно-технической конференции (с международным участием) «Наукоемкие технологии XXI века», г.Владимир, 2006; XLVII международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», посвященная 50-летию НГУ, г.Новосибирск, 2009; Общероссийская студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум», 2009.

#### **Публикации**

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, в том числе 2 статьи из списка рекомендованных ВАК изданий.

#### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация содержит 158 страниц текста, 37 рисунков, 14 таблиц и библиографический список, включающий 151 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В первой главе проведен обзор современного состояния производства магнитных материалов. Показано их разнообразие, обуславливающее широкую область применения и повышающийся объем потребления, свойства магнитных материалов. Также приведены теоретические положения по формированию и анализ исследований по созданию магнитных материалов на основе феррито-стронциевого порошка. Анализ работ ведущих ученых стран мира: Займовского А.С., Дорфмана Я.Г, Рабкина Л.И,- показал эффективность применения данных магнитных материалов и возможности модификации их свойств.

Эффективный магнитный материал должен обладать высокими магнитными характеристиками (остаточной индукцией и коэрцитивной силой) при заданных других физико-механических показателях.

Одним из перспективных магнитных материалов, который при определенной модификации шихты может обеспечить комплекс требуемых свойств, является магнитотвердый материал на основе феррито-стронциевого порошка (ПФС). Модификация шихты для его получения приведет к повышению конкурентоспособности данного материала на рынке магнитных материалов.

Технологический процесс изготовления магнитного материала на основе феррита-стронция прессовым методом включает в себя следующие стадии: подготовка ингредиентов и приготовление композиции, обезвоживание композиции; прессование и выдержка под давлением, сушка сырца, обжиг и выдержка полученных заготовок при постоянной температуре; механическая обработка.

На основании анализа научно-технической и патентной литературы определены пути увеличения магнитных характеристик с помощью введения новых компонентов, влияющих на процессы структурообразования.

Во второй главе приведена общая характеристика объектов исследования, описана методика эксперимента и методы исследования свойств полученных материалов.

Основными объектами исследования служили: феррито-стронциевый порошок (ПФС, ТУ 2663 – 003 – 00186743 -97); модифицирующие добавки: оксид кремния (ГОСТ 9428 – 73); кислота борная (ГОСТ 9656 – 75); карбонат кальция (ГОСТ 8253-79). Описана методика получения магнитного материала, установка по изучению процесса структурообразования после обжига образцов, методика оценки магнитных характеристик.

Остаточная индукция ( $B_r$ , Тл), коэрцитивная сила ( $H_{cb}$ , кА/м) определялись по стандартным методикам для магнитных материалов. Исследование фазового состава рентгеноструктурным методом выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Удельная поверхность порошков была измерена методом газопроницаемости на приборе Фишера. Магнитные характеристики определяют с помощью измерительной информационной системы У-5056 со статистической обработкой данных для 10-15 образцов.

В третьей главе представлены результаты исследований, направленных на изучение влияния гранулометрического состава, а также модифицирующих добавок на магнитные свойства материала, взаимодействия компонентов шихты и их влияние на процессы структурообразования.

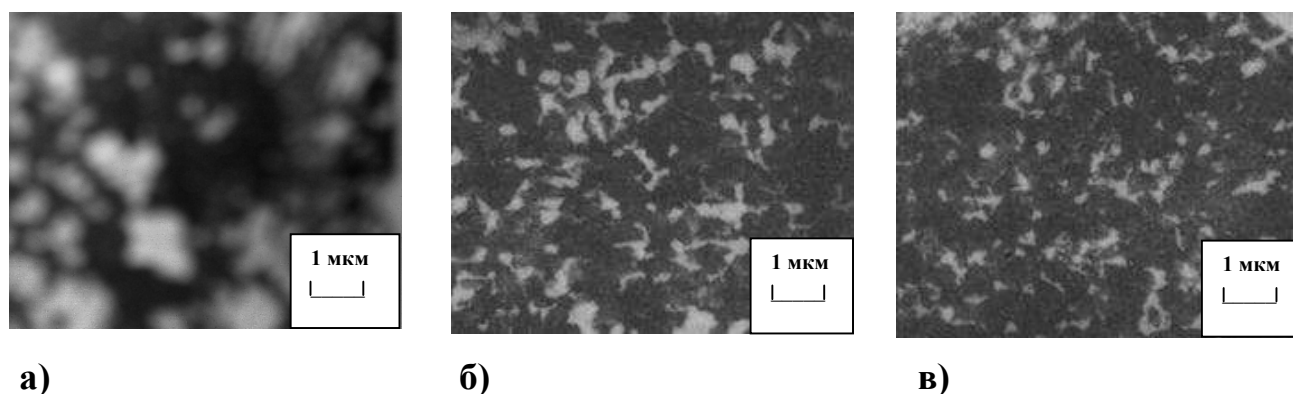
**Таблица 1**

Влияние гранулометрического состава шихты на свойства феррито-стронциевых магнитов

Усредненный размер частиц материала, $m \cdot 10^{-6}$	Магнитные характеристики		Усадка, $Sh$ , %	Время помола, час.
	Остаточная индукция, $B_r$ , Тл	Коэрцитивная сила, $H_{cb}$ , кА/м		
0,82	0,379	197	1,25	4
0,63	0,375	210	1,27	5
0,48	0,370	224	1,28	6
0,46	0,368	225	1,29	14

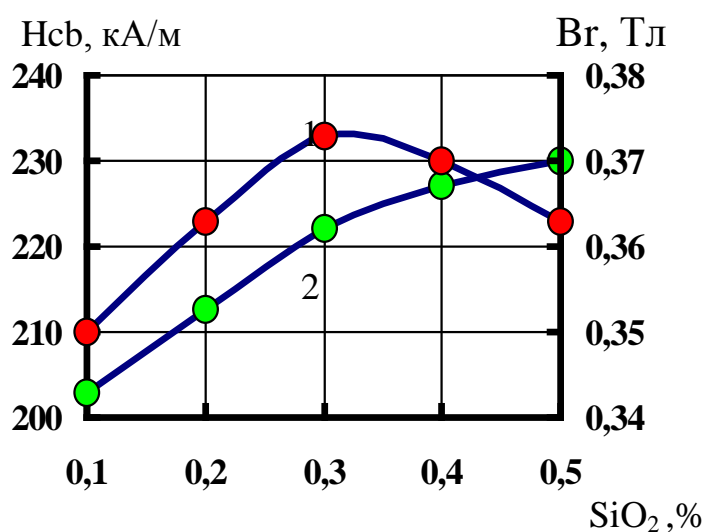
Измельчение является одной из основных операций в производстве ферритовых магнитов, т.к. необходимость сверхтонкого помола является одной из особенностей получения гексаферритов стронция. Это связано с тем, что для

обеспечения оптимальных свойств магнитная частица должна быть размером однодоменного порядка. Как видно из представленных данных в табл. 1 уменьшение усредненного размера частиц приводит к увеличению  $H_{cb}$  и незначительному уменьшению  $B_r$ . Такой характер зависимости объясняется уменьшением размера воздушных пор между структурными элементами, как представлено на рис. 1. На основании полученных данных было выявлено, что наилучшие магнитные свойства были получены при размере частиц  $0,46-0,48 \cdot 10^{-6}$  м ( табл. 1).



**Рис.1.** Зависимость структуры образца от усредненного размера частиц материала: а)  $0,82 \cdot 10^{-6}$  м, б)  $0,63 \cdot 10^{-6}$  м, в)  $0,48 \cdot 10^{-6}$  м

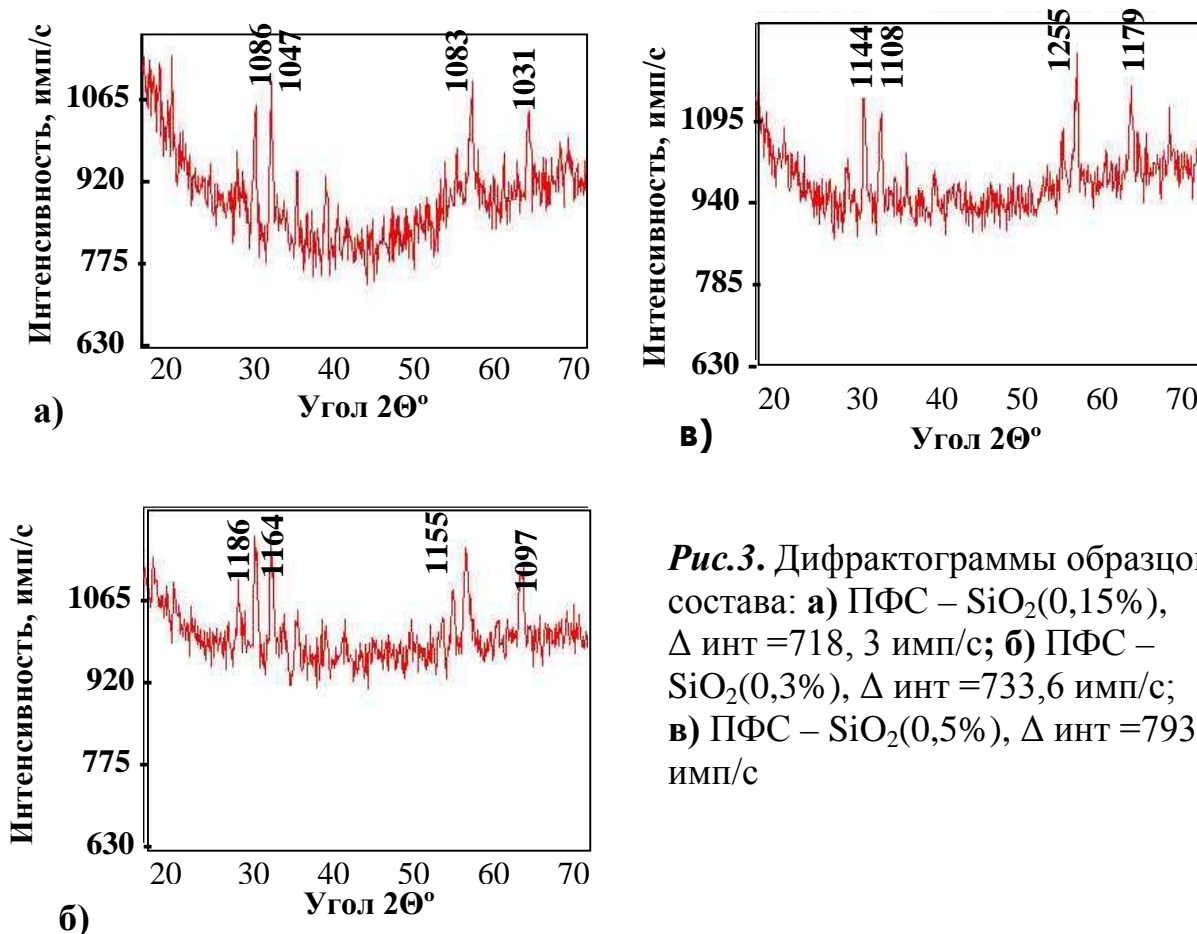
Вводимые в состав ферритов различные добавки существенно влияют на характер и особенности рекристаллизационных процессов. Минерализаторы влияют на спекание, главным образом изменяя концентрации вакансий в тех или иных подрешетках. Это приводит к изменению всех процессов, протекающих при спекании и рекристаллизации и, соответственно, к изменению основных электромагнитных свойств. В феррито-стронциевую шихту вводился оксид кремния. Зависимость  $B_r$  и  $H_{cb}$  представлены на рис.2.



**Рис.2.** Зависимость магнитных характеристик от содержания оксида кремния. 1-  $H_{cb}$ , кА/м ; 2-  $B_r$ , Тл

С увеличением  $\text{SiO}_2$  от 0,1% до 0,5% значение  $V_r$  увеличивается с 0,343 до 0,37 Тл. Однако при этом  $H_{cb}$  имеет максимальное значение 234кА/м при концентрации  $\text{SiO}_2=0,3\%$ . Кривая зависимости имеет экстремум. Исследование рентгено-структурного анализа магнитного материала, как представлено на рис.3.(а, б, в) показало, что прирост суммарного магнитного импульса в начальной экстремальной и конечной концентрации  $\text{SiO}_2$  имеет различное значение.

Исследование рентгено-структурного анализа феррито-стронциевых магнитов показал прирост суммарного магнитного импульса по пикам поглощения гексаферрита стронция  $\Delta \text{инт} = 692$  имп/с



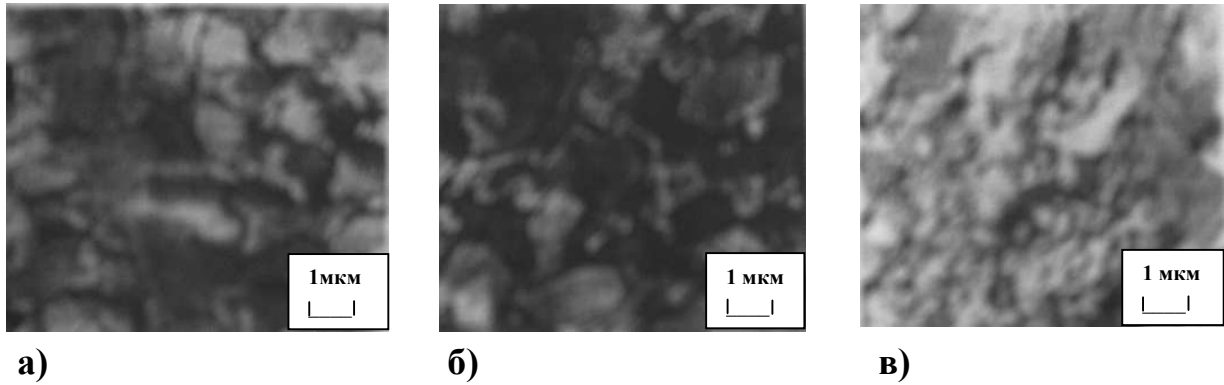
**Рис.3.** Дифрактограммы образцов состава: **а)** ПФС –  $\text{SiO}_2(0,15\%)$ ,  $\Delta \text{инт} = 718,3$  имп/с; **б)** ПФС –  $\text{SiO}_2(0,3\%)$ ,  $\Delta \text{инт} = 733,6$  имп/с; **в)** ПФС –  $\text{SiO}_2(0,5\%)$ ,  $\Delta \text{инт} = 793$  имп/с

Как видно из представленных данных на рис.3.(а, б, в) такой характер зависимости объясняется уменьшением размера частиц основной кристаллической фазы магнитного материала - гексаферрита стронция ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), как представлено на рис.4.

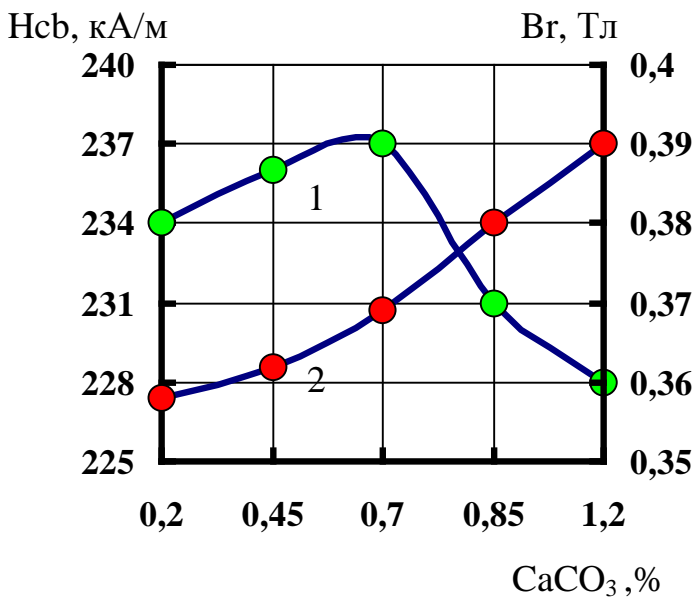
В феррито-стронциевую шихту вводилась легирующая добавка карбонат кальция. Зависимость  $V_r$  и  $H_{cb}$  представлены на рис.5. С увеличением  $\text{CaCO}_3$  от 0,2 % до 0,6 % значение  $H_{cb}$  увеличивается с 234 до 237 кА/м. Однако дальнейшее увеличение концентрации легирующей добавки ( $\text{CaCO}_3$ ) от 0,6 % до



1,2 % приводит к снижению  $H_{cb}$  с 237 до 228 кА/м. При этом  $B_r$  с увеличением содержания карбоната кальция от 0,2 % до 1,2 % увеличивается с 0,357 до 0,39 Тл.



**Рис.4.** Зависимость структуры образцов от содержания оксида кремния:  
а) 0,15 %, б) 0,3 %, в) 0,5 %

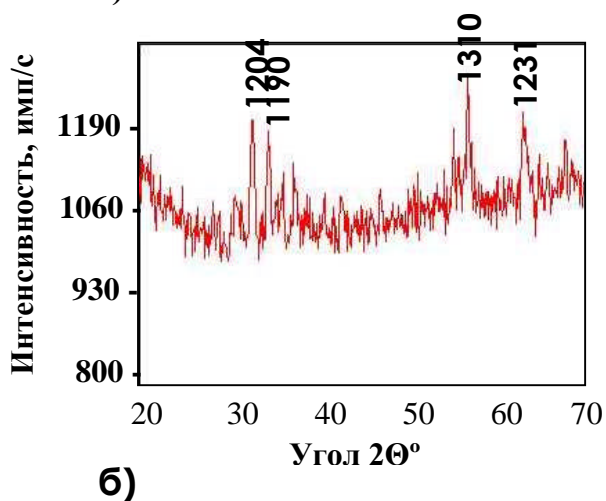
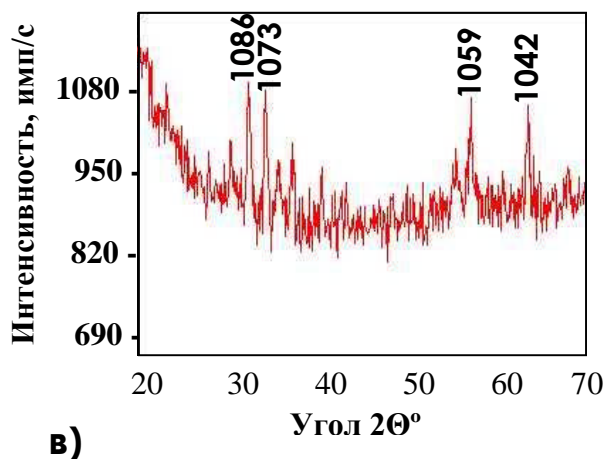
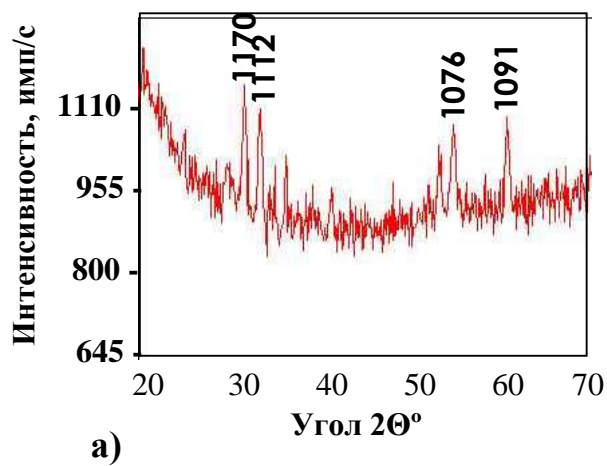


**Рис.5.** Зависимость магнитных характеристик от содержания карбоната кальция. 1-  $H_{cb}$ , кА/м; 2-  $B_r$ , Тл

Исследование рентгеноструктурного анализа магнитного материала, как представлено на рис.6.(а, б) показало увеличение прироста суммарного магнитного импульса с увеличением концентрации  $CaCO_3$  до 0,6%.

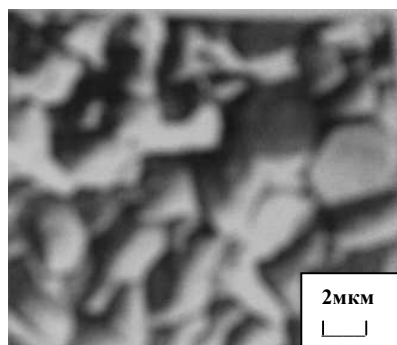
Дальнейшее увеличение добавки с 0,6% до 1,2 % приводит к уменьшению прироста суммарного магнитного импульса, как видно на рис.6.в, что приводит к уменьшению степени кристалличности соединения.

Из представленных данных на рис.6.(а, б) такой характер зависимости объясняется уменьшением размера частиц основной кристаллической фазы магнитного материала - гексаферрита стронция ( $SrFe_{12}O_{19}$ ), как представлено на рис.7.(а, б). Однако в дальнейшем, как видно на рис.7.в., происходит увеличение размера частиц  $SrFe_{12}O_{19}$ .

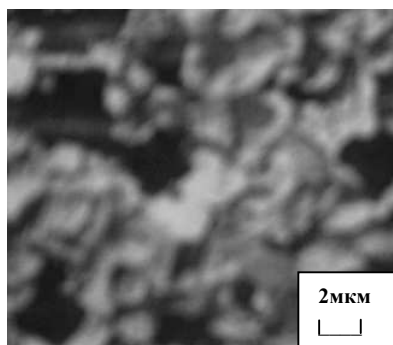


**Рис.6.** Дифрактограммы образцов состава: **а)** ПФС- $\text{CaCO}_3$ (0,2%),  $\Delta$  инт =756,8 имп/с; **б)** ПФС- $\text{CaCO}_3$ (0,6%),  $\Delta$  инт =829,9 имп/с; **в)** ПФС- $\text{CaCO}_3$ (1,2%),  $\Delta$  инт =766,1 имп/с

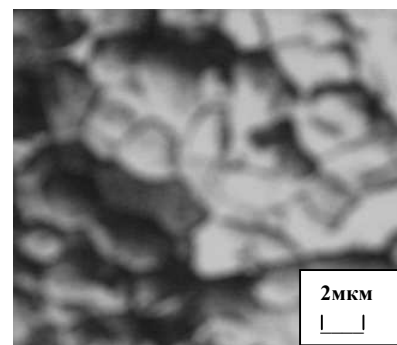
Это, по-видимому, обусловлено тем, что происходит частичное замещение избыточного  $\text{Ca}^{2+}$  (кальций частично концентрируется на границе кристаллического зерна, а частично находится внутри).



а)

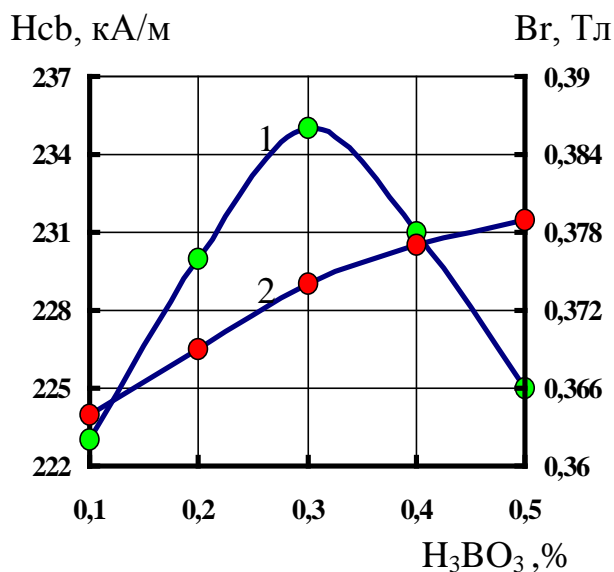


б)



в)

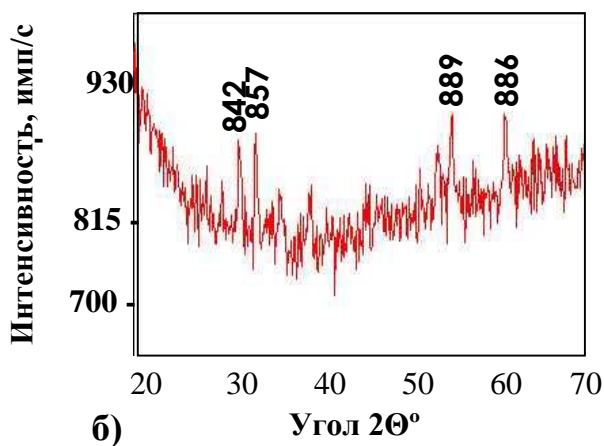
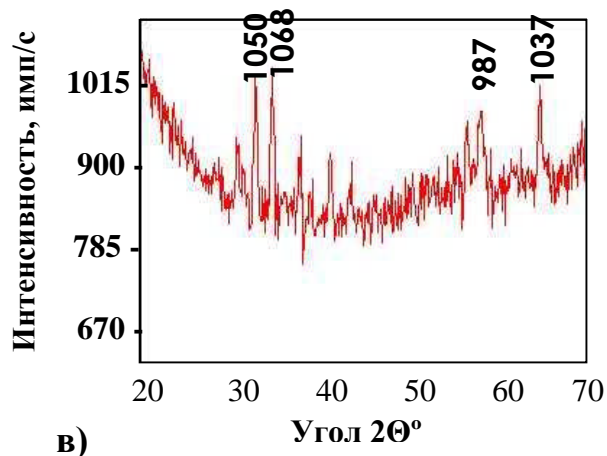
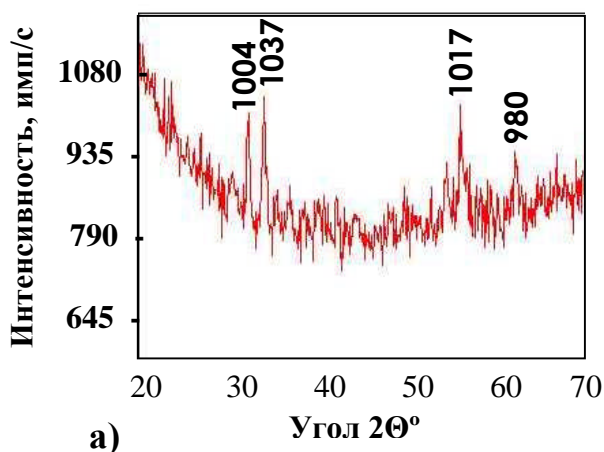
**Рис.7.** Зависимость структуры образцов от содержания карбоната кальция: а) 0,2 %, б) 0,6 %, в) 1,2 %



**Рис.8.** Зависимость магнитных характеристик от содержания борной кислоты. 1-  $H_{cb}$ , кА/м; 2-  $V_g$ , Тл

В феррито-стронциевую шихту вводилась борная кислота. Зависимость  $V_g$  и  $H_{cb}$  представлены на рис.8. С увеличением  $H_3BO_3$  от 0,1% до 0,5 % значение  $V_g$  увеличивается с 0,362 до 0,379 Тл. Однако при этом  $H_{cb}$  увеличивается при увеличении концентрации данной легирующей добавки от 0,1 % до 0,3% с 223 до

235 кА/м. При дальнейшем увеличении содержания  $H_3BO_3$  от 0,3% до 0,5% происходит уменьшение  $H_{cb}$  с 235 до 225 кА/м. Кривая зависимости имеет экстремум.



**Рис.9.** Дифрактограммы образцов состава: а) ПФС- $H_3BO_3$  (0,1%),  $\Delta$  инт =784,7 имп/с; б) ПФС- $H_3BO_3$  (0,3%),  $\Delta$  инт =759,2 имп/с; в) ПФС- $H_3BO_3$  (0,5%),  $\Delta$  инт =793,3 имп/с

Исследование рентгено-структурного анализа магнитного материала, как представлено на рис.9.(а, б) показало увеличение прироста суммарного магнитного импульса с увеличением концентрации до 0,3 %. Дальнейшее увеличение добавки  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с 0,3 % до 0,5 % приводит к уменьшению прироста суммарного магнитного импульса, как видно на рис.9.в.

На основании полученных результатов были выбраны интервалы концентраций всех добавок:  $\text{CaCO}_3 - 0,5 \div 1$  %,  $\text{SiO}_2 - 0,1 \div 0,5$  %,  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,2 \div 0,5$  %, для их совместного легирования.

В четвертой главе представлена методика и результаты математического моделирования составов для производства магнитного материала из модифицированной шихты.

В настоящее время основной тенденцией в производстве магнитных материалов является увеличение магнитных свойств.

Для исследования влияния содержания основных компонентов и технологических параметров на характеристики готового продукта был проведен активный эксперимент. К реализации был принят D-оптимальный план Бокса–Бенкина размерности  $K=3$ . В процессе изготовления керамического кирпича на его качественные характеристики оказывают влияние концентрация легирующих добавок ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). После проведения эксперимента по расчетной матрице плана Бокса–Бенкина были рассчитаны коэффициенты регрессии. По значениям этих коэффициентов были рассчитаны массивы значений эксплуатационных характеристик материала в зависимости от соотношения влияющих факторов.

Результаты расчетов зависимости свойств магнитного материала (коэрцитивная сила  $H_{cb}$ , кА/м; остаточная индукция  $B_r$ , Тл) от состава композиции представлены уравнениями регрессии [1-2], поверхности отклика показаны на рис.1.

$$Y_1 = 215 - 1,375x_1 + 14x_2 - 19x_3 + 14x_{11} - 8,75x_{33} + 6x_{12} - 6,25x_{13} + 4,25x_{23} \quad [1]$$

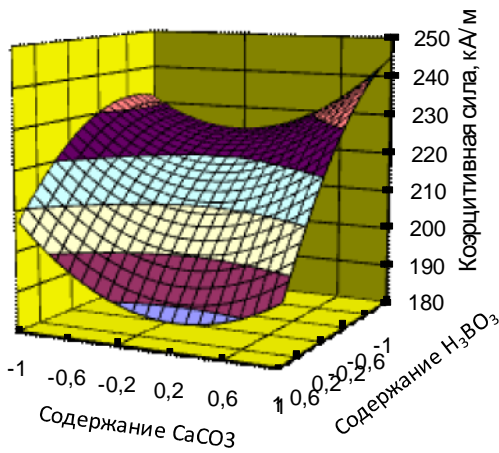
$$Y_2 = 0,3594 + 0,00787x_1 + 0,01105x_{22} - 0,031x_{33} + 0,005x_{13} \quad [2]$$

Среднее значение плотности на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило  $Y_{cp0} = 215$  %. Среднеквадратичная дисперсия  $S_{cp\{Y_0\}}^2 = 2$ . Среднеквадратичное отклонение  $S_{\{Y_0\}} = \pm 1,414$ .

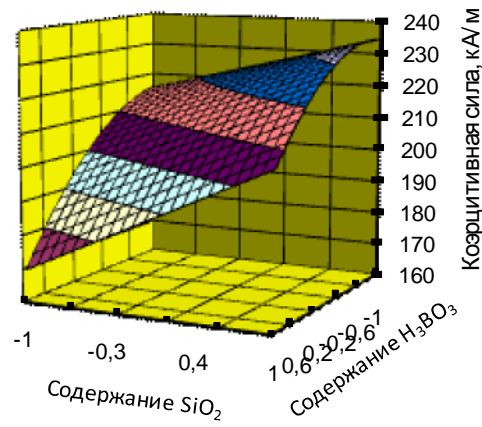
Среднее значение остаточной индукции на нулевом уровне (по пяти параллельным опытам) составило  $Y_{cp0} = 0,3594$  %. Среднеквадратичная дисперсия  $S_{cp\{Y_0\}}^2 = 0,000063$ . Среднеквадратичное отклонение  $S_{\{Y_0\}} = \pm 0,0079$ .

В результате проведенных исследований установлено, что применение легирующих добавок ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) повышает технические характеристики магнитного материала. Был определен оптимальный состав шихты, показавший наилучшие магнитные свойства ( $H_{cb} = 245$  кА/м,  $B_r = 0,393$  Тл), содер-

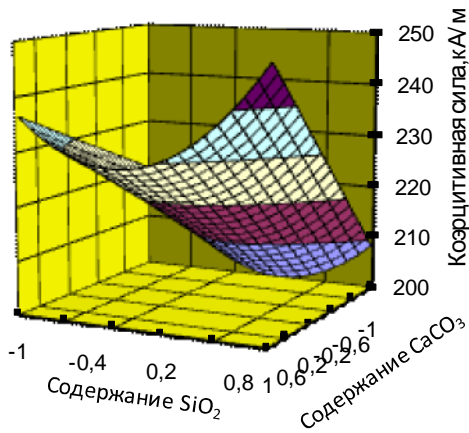
жащий  $\text{CaCO}_3$  на уровне (+1);  $\text{SiO}_2$  на уровне (0) при  $\text{H}_3\text{BO}_3$  на уровне (-1), а также изучено влияние компонентов шихты на свойства материала.



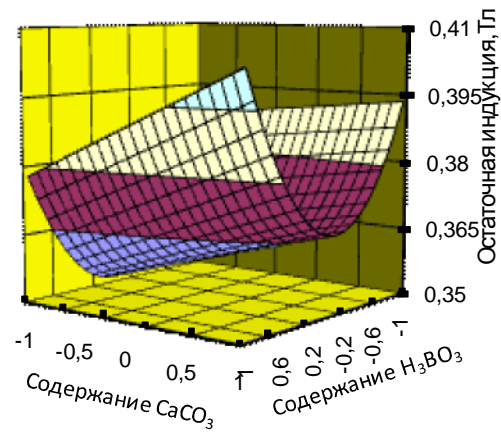
а)



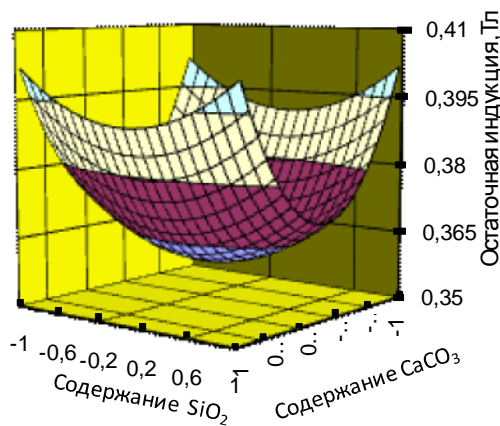
б)



в)



г)



д)

**Рис.10.** Поверхности отклика выходных параметров свойств магнитного материала:

- а)  $H_{cb} = f(\text{CaCO}_3, \text{H}_3\text{BO}_3)$ ;  $\text{SiO}_2 = 0$  ур.
- б)  $H_{cb} = f(\text{SiO}_2, \text{H}_3\text{BO}_3)$ ;  $\text{CaCO}_3 = 0$  ур.
- в)  $H_{cb} = f(\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3)$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0$  ур.
- г)  $B_r = f(\text{CaCO}_3, \text{H}_3\text{BO}_3)$ ;  $\text{SiO}_2 = 0$  ур.
- д)  $B_r = f(\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3)$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0$  ур.

В результате проведенных исследований получен магнито-твердый феррито-стронциевый материал с легирующими добавками, имеющий свойства, представленные в табл.2

**Таблица 2**

Сравнительные характеристики аналогов и разработанного материала

Свойства материала	Аналоги		Разработанный материал с легирующими добавками
	Россия, ГОСТ 24936-89	Лучшие зарубежные аналоги (Philips)	
1. Остаточная индукция, $B_r$ , Тл	0,34÷0,36	0,38÷0,405	<b>0,393±0,008</b>
2. Коэрцитивная сила по индукции, $H_{cb}$ , кА/м	190÷215	235÷250	<b>245±1,4</b>
3. Коэрцитивная сила по намагниченности, $H_{cj}$ , кА/м	190±230	220±250	<b>245±5</b>
4. Энергетическое произведение, $W_{H_{max}}$ , кДж/м <sup>3</sup>	25÷28	25±28,5	<b>27÷1</b>
5. Плотность, кг/м <sup>3</sup>	4,8÷4,9	4,7÷4,9	<b>4,7±1,2</b>

В пятой главе показан технологический процесс получения магнитного материала на основе феррита стронция с применением модифицирующих добавок. В качестве сырьевых материалов используются порошки бариевых или стронциевых магнитотвёрдых ферритов. Проверяется порошок на наличие таких примесей как Si и Al, проверяется исходный размер частиц. Подготовка порошка включает в себя взвешивание исходного порошка и последующей загрузки его в аттритор. Далее вводятся модифицирующие добавки (карбонат кальция, борная кислота, оксид кремния) в нужной пропорции и происходит совместное смешивание и помол всех компонентов. После аттритора паста по трубопроводу подаётся в реактор ХЦМ, где происходит частичное удаление воды до остаточной влажности 37 %. Прессование пасты осуществляется на гидравлических прессах 06ФФГ при удельном прессовании 40 МПа. Спекание заготовок осуществляется в туннельных печах непрерывного действия при температуре выдержки  $T=1200^{\circ}C$ . Затем спеченные изделия отправляются на галтовку. Механическая обработка происходит на станках “Профиль-185”. После изделия поступают на ультразвуковую мойку. Затем осуществляется контроль: внешний вид, геометрические размеры. После чего изделия поступают на контроль ОТК, где проверяются окончательно: внешний вид, геометрические размеры, магнитные параметры согласно ТУ на магнит. Затем изделия поступают на склад и упаковываются.

Представлен сравнительный анализ характеристик магнитных материалов выпускаемых промышленностью и полученных на основе модифицированных композиций.

## ВЫВОДЫ

1. На основе феррито-стронциевого порошка при легировании оксидами кальция, кремния и бора получен магнитотвердый материал с основными магнитными характеристиками находящимися на мировом уровне  $H_{cb}=240\div 250$  кА/м,  $B_r=0,4\div 0,405$  Тл. Легирование состава привело к увеличению магнитных характеристик по сравнению с технологическим регламентом, используемым для получения магнитного материала. Подобраны эффективные легирующие добавки, позволяющие повышать магнитные характеристики получаемого магнитного материала на основе феррито-стронциевого порошка.

2. Экспериментально установлено соотношение минерализаторов в приготавливаемой шихте: оксида кремния в композиции – 0,3-0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. феррита стронция; борной кислоты - 0,2÷0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. феррита стронция; карбоната кальция более 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. феррита стронция.

3. Показано, что раздельное введение добавок в шихту оксидов кальция, кремния и бора во всех случаях приводит к росту  $B_r$  и  $H_{cb}$ , при этом зависимость для  $H_{cb}$  носит экстремальный характер и максимальная точка экстремума для каждой добавки различна. Увеличение  $B_r$  и  $H_{cb}$  обусловлено ростом доли кристаллической фазы при легировании феррита-стронция добавками.

4. Установлено, что уменьшение концентрации борной кислоты в составе модифицированной шихты приводит к изменению содержания кристаллических фаз ( $SiO_2 \cdot SrO \cdot Fe_2O_3$ ,  $CaO \cdot SrO \cdot Fe_2O_3$  и  $SrO \cdot Fe_2O_3$ ). Уменьшение концентрации оксида кремния приводит к уменьшению содержания кристаллических фаз материала. Преимущественное влияние на увеличение эксплуатационных характеристик оказывает фаза  $CaO \cdot SrO \cdot Fe_2O_3$ .

5. Методами математического моделирования установлена взаимосвязь свойств полученного магнитного материала с составом композиций для систем: «ПФС –  $CaCO_3$  –  $SiO_2$  –  $H_3BO_3$ ». Графо-аналитическим методом проведена оптимизации состава шихты. Рекомендована рецептура для производства магнито-твердого материала на основе феррита стронция по технологии порошковой металлургии с магнитными характеристиками находящимися на мировом уровне.

6. Результаты исследований внедрены на научно-производственном объединении «Магнетон» (г.Владимир). Для применения модифицированных композиций использовался технологический процесс получения магнитного материала на основе феррита стронция. Установлено, что наибольшие значения  $H_{cb}$  и  $B_r$  обеспечивают размер частиц шихты  $0,48 \div 0,46 \cdot 10^{-6}$  м. Проведена оценка технических показателей производства после внедрения модифицированных композиций, которая показала эффективность внесенных изменений.

## Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Христофоров, А.И. Зависимость остаточной индукции магнитотвердых материалов на основе феррито-стронциевого порошка от модифицирующих добавок [Текст] / А.И. Христофоров, В.В. Семин // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2009. – Том 52, вып.5. – С. 116 – 118.
2. Христофоров, А.И. Влияние модифицирующих добавок на магнитные свойства материалов [Текст] / А.И. Христофоров, В.В. Семин // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2009. – Том 52, вып.10. – С. 152 – 153.
3. Христофоров, А.И. Магнитные материалы на основе феррито- стронциевого порошка [Текст] / А.И. Христофоров, В.В. Семин // Всероссийская научно-техническая конференция (с международным участием) «Наукоемкие технологии XXI века» (Владимир, 21-23 ноября 2006 г.): сб. тр. – Владимир: ВлГУ, 2006. – С. 47-48.
4. Христофоров, А.И. Влияние легирующих добавок на свойства магнитных материалов [Текст] / А.И. Христофоров, В.В. Семин // Всероссийская научно-техническая конференция (с международным участием) «Наукоемкие технологии XXI века» (Владимир, 21-23 ноября 2006 г.): сб. тр. – Владимир: ВлГУ, 2006. – С. 50.
5. **Семин, В.В.** Модификация магнитотвердых материалов на основе феррита стронция [Текст] / В.В. Семин // XLVII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 12-15 апр. 2009 г.): материалы конф. [Секция «Химия»]. – Новосибирск: НГУ, 2009. – С. 174.
6. **Семин, В.В.** Влияние  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  на кристаллизационную способность магнитов на основе феррита стронция [Текст] / В.В. Семин // XLVII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 12-15 апр. 2009 г.): материалы конф. [Секция «Химия»]. – Новосибирск: НГУ, 2009. – С. 173.
7. **Семин, В.В.**, Влияние легирующих добавок на свойства магнитных материалов [Текст] / Семин В.В., Христофоров А.И. // Современные проблемы науки и образования. – 2009.- №3, ч. 2.– С. 71 – 72.