

热处理温度对 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体微结构和磁性的影响

战可涛 郑俊 张慧 段雪*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 北京 100029)

张密林

(哈尔滨工程大学 哈尔滨)

摘 要 以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_4\text{COONH}_4$ 为反应原料,采用成核-晶化隔离法和后续热处理工艺过程,制备了平均粒径 50 nm 的永磁铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体。用 X 射线衍射、透射电子显微镜及磁测量手段分析研究了粉体的微观结构与磁性能。结果表明,热处理温度决定粉体的相组成、微观结构和磁性。当热处理温度升高到 650℃ 时,粉体中出现 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 永磁相,随着热处理温度进一步升高,磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 结晶进一步完善,晶粒长大,形成六角形片状粉体,粉体的比饱和磁化强度 M_s 、比剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 增大。经过 900℃ 热处理后的粉体,矫顽力可达到 480 kA/m。

关键词 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 永磁铁氧体,热处理,微结构,磁性

中图分类号: O611.23

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)07-0682-05

六角形结构 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 永磁铁氧体材料具有原料来源广泛、价格低、高电阻和低损耗等优点,同时兼具多种优异的磁学性能。因此,它不仅被用作永磁材料,而且在无线电电子学、自动控制、计算机、高密度信息磁记录介质、激光调制以及微波磁光器件和高频设备中也得到广泛应用^[1-3]。六角形铁氧体粉体的矫顽力 H_c 主要受粉体成分、颗粒尺寸和结晶状态的影响,随着粒径进入纳米尺度以及结晶状态的不断完善,矫顽力将显著地增加。而粉体成分、颗粒尺寸和结晶状态受后续热处理温度的影响非常大,因此,研究热处理温度对粉体微观结构和磁性的影响具有实际意义。目前,制备铁氧体磁性粉体的方法很多,如化学共沉淀法、溶胶-凝胶法、玻璃晶化以及水热法等^[4-7]。本实验室提出的成核-晶化隔离法符合化学共沉淀原理,但由于具有反应温度低、速度快、效率高、成核均匀且过程在短时间内完成等优点,适合于合成多种无机纳米粉体^[8]。目前,铁氧体粉体的研究重点正向着发展新工艺、实现掺杂多元化、薄膜化和低维纳米化的方向发展,目的是提高粉体综合磁学性能,从而获得具有优异内禀磁性的铁氧体材料。本文以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 以及 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_4\text{COONH}_4$ 为反应原料,采用成核-晶化隔离法和后续热处理工艺过程,制备出纳米 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 永磁铁氧体粉体,并系统地研究热处理条件对粉体微结构和磁性的影响。

1 实验部分

1.1 原料及工艺

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (北京化工厂); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (北京化学试剂厂); NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_4\text{COONH}_4$ (北京市兴津化工厂); 所用 3 种试剂均为分析纯。

制备过程: 首先将 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 按 1.00:11.76 摩尔比溶于水中配制成混合溶液,再将 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_4\text{COONH}_4$ 配制成一定浓度的水溶液。然后将混合溶液和 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_4\text{COONH}_4$ 溶液按相同速率迅速加入旋转液膜成核反应器^[9]中,使前驱体化合物 Fe_2O_3 和 BaCO_3 迅速成核,并在反应器中循环 3 min。然后将已成核但未结晶的浆液放入三口瓶中,在 40℃ 的水浴中搅拌晶化 2 h。经抽滤后,在恒温干燥箱中干燥处理 12 h,将样品研细在不同温度下进行热处理。

2001-12-26 收稿, 2002-04-11 修回

国家自然科学基金资助项目 (20076003)

通讯联系人: 段雪,男,1957 年生,教授,博士生导师; E-mail: Duanx@buct.edu.cn 研究方向: 无机功能材料

1.2 测试仪器

用日立 H-800型透射电镜 (TEM) 对样品粒子尺寸及外貌进行表征, 用 XRD-600型 X射线衍射仪 (Cu靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154\,178\text{ nm}$) 分析样品的相组成和晶粒尺寸, 利用最大外场为 811 kA/m 的 JDM-14型振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD分析

图 1 为样品在不同热处理温度下处理 8 h 后的 XRD 分析结果。图中可见, 经过 450°C 热处理后的样品其 XRD 峰均为 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 没有磁性相。随着热处理温度的升高, $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰升高, 半高宽减小, 当温度升到 650°C 时衍射峰达到最高, 同时出现了少量磁性相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 衍射峰。说明在这一热处理温度区间内反应驱动力较低, 永磁性化合物 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体难以形成, 只有温度升高到 650°C 时 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体才开始形成, 此时前驱体 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 仍为主相。因为热处理前的样品常处于热力学亚稳态, 低温热处理有助于前驱体晶粒间内应力的释放和有序程度的提高, 这是此温度区间内随着热处理温度升高 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰升高、半高宽减小的原因。当热处理温度升到 750°C 时, XRD 谱出现了几乎所有的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 特征峰, 并且当热处理温度继续升高到 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 时, 特征峰位与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的标准 XRD 谱完全吻合, 特征峰的强度也很大, 而 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰迅速降低, 温度升高到 900°C 时部分 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰消失, 只剩 3 个很低的衍射峰。说明在 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 温度之间进行热处理, 前驱体 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 相迅速减少, 由于反应驱动力升高, 大量永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体已经充分形成。根据 Scherrer 公式:

$$d = 0.89 / B_{\cos\theta}$$

计算得出经过 900°C 温度热处理 8 h 后粉体晶粒平均直径约为 $40\sim 60\text{ nm}$, 与 TEM 的分析结果基本一致。从 XRD 图中发现经过 900°C 热处理后粉体仍有少量未完全反应的前驱体 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 说明反应没有完全彻底。值得指出的是随着热处理温度的进一步升高, 虽然能烧出更理想的永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体, 杂质相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量将会进一步降低, 粉体磁性能进一步提高, 但不可避免地会使 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶粒进一步长大, 甚至失去纳米尺寸及特性, 所以, 过高的热处理温度会导致磁性物质的矫顽力 H_c 变小。因此, 在获得优异磁性能的前提下有效地控制高温热处理温度以及热处理过程中的晶粒长大问题值得研究^[10-12]。

2.2 样品的 TEM分析

图 2 为样品在 800 和 900°C 下热处理 8 h 的粒子 TEM 图。从图中可以看出, 粒子的平均粒径为 $40\sim 60\text{ nm}$, 与 XRD 的计算结果基本一致。通过 800°C 热处理可以得到粒径比较均匀的纳米粉体。这是由于采用了我们提出的成核-晶化隔离法, 使前驱体成核非常迅速、均匀、细小, 其后续晶化温度低, 结果使前驱体晶粒尺寸很小, 这为高温热处理生成均匀超细的纳米粉体提供了必要条件, 充分显示了成核-晶化隔离法在制备均匀超细纳米粉体中的优越性。经过热处理的纳米粒子基本为典型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的六角形片状, 粒子之间有链状团聚现象, 这是纳米粉体固有的特性。随着热处理温度升高到 900°C 时, 纳米粒子明显长大, 六角形片状外形更加明显, 团聚加重并以链条模式为主。这主要是由于随着热处理温度的升高, 前驱体迅速分解, 反应驱动力增加使粉体中 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的含量增加, 并且粒子的结晶程度更高, 外形更接近 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的六角形片状, 同时粒子由于高温传质作用而长大, 甚至可能出现烧结现象。

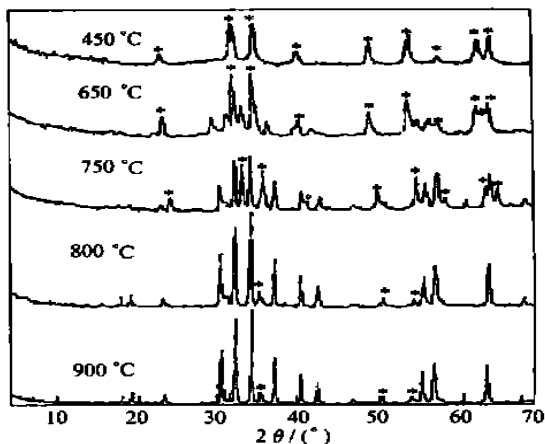


图 1 不同温度热处理 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 XRD 谱 (* $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$)

Fig. 1 The XRD patterns of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders after heat treatment for 8 h (* $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$)

由于 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子具有沿六角形 c 轴易磁化方向使粒子按静磁相互作用最大的方向互相吸引,从而使粉体形成比较明显的沿六角形 c 轴方向的链状团聚.

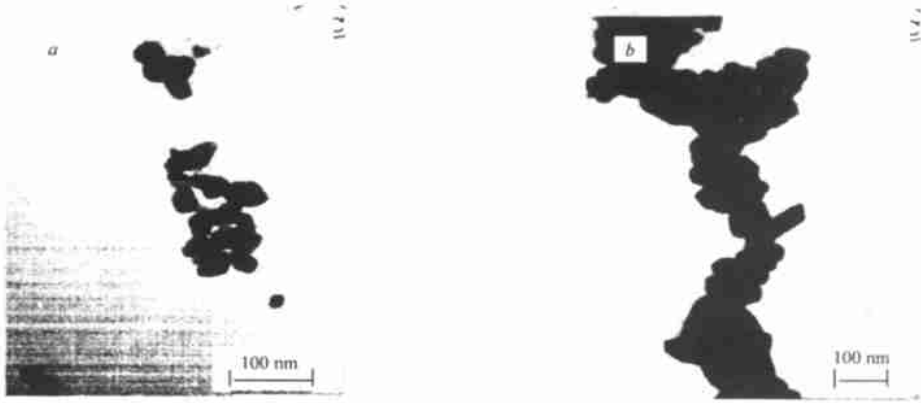


图 2 不同热处理温度下粒子的 TEM 图

Fig. 2 TEM photographs of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders heated at (a) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (b) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 热处理温度对粉体磁学性能的影响

材料的磁性由其内禀磁性和技术磁性共同决定,内禀磁性如饱和磁化强度 ϵ_s 由材料的相组成决定,而技术磁性如矫顽力 H_c 由材料的微结构控制,亦即受制备条件的影响. 但是对化合物磁性材料来说,制备条件的变化特别是热处理温度的高低也将影响到化合物的相组成,也就必然影响到它的内禀磁性.

图 3 为样品在不同温度下热处理后的磁学性能与温度的关系. 从图 3a 可以看出,当热处理温度从 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品的比饱和磁化强度 ϵ_s 比剩余磁化强度 ϵ_r 都很小,且随着温度的升高变化不大;当温度超过 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,粉体的 ϵ_s 、 ϵ_r 迅速增加,当温度分别超过 750 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,又增加缓慢. 温度升高到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,粉体的 ϵ_s 、 ϵ_r 分别达到 $39.83\text{ A}^{\circ}\text{ m}^2/\text{kg}$ 和 $23.96\text{ A}^{\circ}\text{ m}^2/\text{kg}$. 产生以上变化过程的主要原因是,当热处理温度从 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中,粉体反应驱动力较低,永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体还没有充分形成,粉体仍以反铁磁相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 为主,而纯净、理想、高密度 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体是粉体获得优良磁性的必要条件. 因此,在这个温度区间内粉体由相的组成决定的比饱和磁化强度 ϵ_s 比剩余磁化强度 ϵ_r 都很小,随温度的升高变化不大. 随着热处理温度的进一步升高, $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 相开始分解,这可以从 XRD 衍射峰的变化看出,同时粉体反应驱动力迅速提高,这两个因素都能够促进永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的结晶和晶粒长大. 因此,粉体中永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的含量和晶体完整性迅速提高,由粉体的相组成决定的 ϵ_s 和 ϵ_r 随着温度的升高而迅速增大. 当热处理温度超过 750 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,粉体中 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 相进一步加速分解,而永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的含量及结晶完整性较高,这时温度的升高对粉体中的相组成影响作用减小,但仍可以促进粉体中 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相含量和结晶完整性进一步提高,因此,随着温度的升高,粉体的磁性能升高,但升高速度减慢. 通过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下热处理后,粉体的 ϵ_s 和 ϵ_r 仍然不高,其主要原因是反铁磁相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 需要较高的热处理温度才能完全分解^[13],而滞留在粉体中的 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 影响和阻碍粉体 ϵ_s 和 ϵ_r 进一步提高^[4, 13].

从图 3b 中可以看出,粉体的矫顽力 H_c 在 $450\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温热处理条件下很小且增加缓慢,温度超过 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后 H_c 迅速增加, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后增加缓慢,温度升高到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到 480 kA/m ,这是目前所见文献报道的最高值. 粉体矫顽力 H_c 随热处理温度的变化可以从永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形成和晶粒长大以及杂质相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒的长大和分解 2 个方面考虑. 在 $450\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温条件下热处理后的粉体中永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体还没有充分形成,磁晶各向异性小,磁化过程包括畴内磁矩转动和畴壁位移 2 种机制,同时杂质相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 为粉体的主晶相,而且低温热处理有助于晶粒间内应力的释放和有序程度的提高,使粉体应力各向异性较小,2 个因素都决定了粉体的矫顽力 H_c 较小. 热处理温度超过 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体逐渐开始形成,磁晶各向异性迅速增加,而杂质相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒结晶进一步完善并

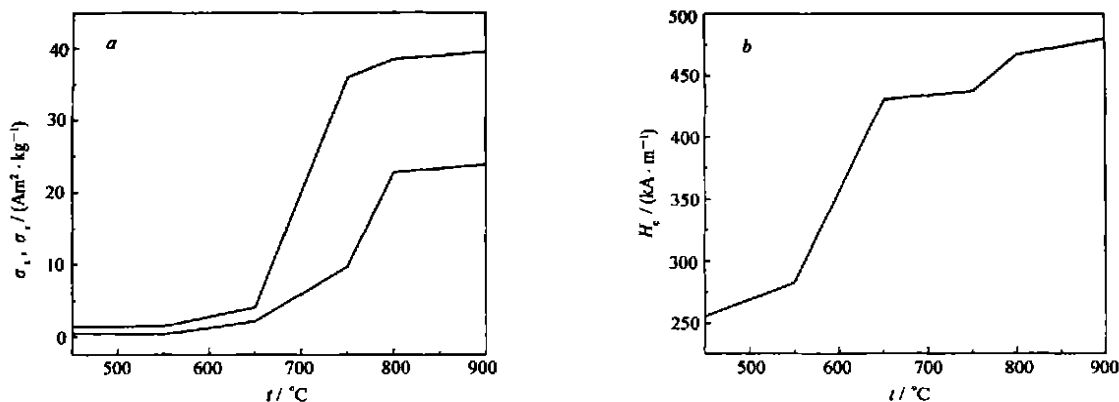


图 3 热处理温度对磁学性能的影响

Fig. 3 Dependence of magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder on the heat treatment temperature

a. magnetization strength; b. coercive force

使晶粒长大,对形成的小磁畴的畴壁位移起阻碍作用,2个因素都决定了粉体的矫顽力 H_c 迅速增加.当温度升高到 650°C 以后,杂质相 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 在这一温度区间迅速分解以及反应驱动力增强导致大量尺寸较小的永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体迅速形成并长大成为较大尺寸的单磁畴颗粒,磁晶各向异性更大,反磁化过程中只有畴内磁矩转动,而没有畴壁位移磁化过程,这使粉体的矫顽力增加,但是永磁相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体由于粒径的迅速增大将导致矫顽力 H_c 下降^[14],这2个矛盾因素共同作用决定了粉体矫顽力 H_c 在这个温度区间内缓慢增加.

对于一般的常规固相法制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$,反应温度高达 $1\,300^\circ\text{C}$ 左右,且粉体的磁性能较低,矫顽力 H_c 只有 200 kA/m 左右.溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体,在 $1\,000^\circ\text{C}$ 热处理 8 h ,平均粒径为 $140\sim 300\text{ nm}$,矫顽力 H_c 最高为 394 kA/m ,比饱和磁化强度为 $28.1\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$;如果溶胶经过干燥并加热到 450°C 后再球磨 10 h ,然后 $1\,000^\circ\text{C}$ 热处理 8 h ,平均粒径减小为 $110\sim 140\text{ nm}$,可以使矫顽力 H_c 提高到 438 kA/m ^[5].柠檬酸法合成的纳米 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体,平均粒径为 $40\sim 50\text{ nm}$ 时矫顽力 H_c 最高为 406 kA/m ^[15];粒径为 100 nm 时 H_c 降低为 384 kA/m ^[16].与固相法、溶胶-凝胶法和柠檬酸法相比,采用成核-晶化隔离法和后续热处理工艺制备的纳米 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体,在热处理温度为 900°C 时粉体矫顽力 H_c 有较大幅度的提高.随着热处理温度的进一步提高样品矫顽力 H_c 还可以增加,但增加的幅度减小,升高到某一温度后矫顽力 H_c 就开始下降.因为随着热处理温度的进一步提高,粉体中主晶相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 含量增加缓慢,使矫顽力 H_c 缓慢增大,而晶粒迅速长大引起与粒径有关的矫顽力 H_c 下降.当主晶相的增加使粉体矫顽力 H_c 增大的作用小于晶粒迅速长大使矫顽力 H_c 减小的作用时,矫顽力 H_c 减小,这是高温条件下主相含量和晶粒粒径2个矛盾因素不断增加共同起作用的结果^[10].这也向人们指出了获得高矫顽力磁性材料的方向.

参 考 文 献

- 1 Speliotis D E. *J Magn Magn Mater* [J], 1999, **193**(1/3): 29
- 2 DU You-Wei (都有为). *Physics (物理)* [J], 2000, **29**(6): 323
- 3 Murdock E, Simmons R F, Davidson R. *IEEE Trans Magn* [J], 1992, **28**(5): 3 078
- 4 Si rig C, Hempel K A, Bonnenberg D. *Appl Phys Lett* [J], 1993, **63**(20): 2 836
- 5 Garcia R M, Ruiz E R, Rams E E, et al. *J Magn Magn Mater* [J], 2001, **223**(2): 133
- 6 Oda K, Yoshio T. *J Mater Sci Lett* [J], 1984, **3**(11): 1 007
- 7 Haneda K, Miyakawa C, Goto K. *IEEE Trans Magn* [J], 1987, **MAG-23**(5): 3 134
- 8 DU AN Xue (段雪), JIAO Qing-Ze (乔庆泽), LI Lei (李蕾), et al. CN 99 119 386. 3, 1999
- 9 DU AN Xue (段雪), JIAO Qing-Ze (乔庆泽), LI Lei (李蕾), et al. CN 00 132 146. 3, 2000
- 10 JIN Zhi-Qiang (金志强), JIN Jun (靳君), ZHAN G Jian-Rong (章建荣), et al. *Acta Phys Sin (物理学报)* [J], 1999,

48(S): 0S93-05

- 11 Hylton T L, Parker M A, Coffey K R, *et al.* *J Appl Phys*[J], 1994, **75**(10): 5 960
- 12 Wong B Y, Sui X, Laughlin D E, *et al.* *J Appl Phys*[J], 1994, **75**(10): 5 966
- 13 Mendoza-Suárez G, Matutes-Aquino J A, Escalante-García J I, *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 2001, **223**(1): 55
- 14 ZHANG Li-De(张立德) Chief-Edr(主编). *Synthesis and Application Technology of Ultrafine Powders(超微粉体制备与应用技术)* [M]. China Petrol Chemical Press(中国石化出版社), 2001: 4
- 15 ZHANG Mi-Lin(张密林), ZHOU Ming(周铭), JING Xiao-Yan(景晓燕), *et al.* *Chin Cera Soc(硅酸盐通报)* [J], 1996, **15**(4): 22
- 16 Sankaranarayanan V K, Pankhurst Q A, Dickson D P E, *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 1993, **120**(1-3): 73

The Effect of Heat Treatment Temperature on the Microstructures and Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉ Powder

ZHAN Ke-Tao, ZHENG Jun, ZHANG Hui, DUAN Xue*

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,
Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ZHANG Mi-Lin

(Harbin Engineering University, Harbin)

Abstract The permanent magnetic BaFe₁₂O₁₉ powder with average particle size of 50 nm was synthesized by a method consisted of independent nucleation and crystallization steps and subsequent heat treatment starting materials from Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂ and NH₄HCO₃·NH₄COONH₄. The effects of heat treatment temperatures on the particle size, microstructure and magnetic properties of the powder have been studied by XRD, TEM and VSM techniques. The results showed that the hematite α -Fe₂O₃ was the main phase in the powder at heat treatment temperatures below 650°C and its amount in the powder decreased with increase of temperature. However small amounts of α -Fe₂O₃ still remained in the powder after being heated at 900°C for 8 h. BaFe₁₂O₁₉ was formed at about 650°C and its amount in the powder increased with increase of temperature. It needed more high temperature to attain considerable amount of BaFe₁₂O₁₉ and ideal nanosize BaFe₁₂O₁₉ particle in the powder. The particle size also increased with temperature. Heating at 800°C for 8 h gave a uniform particle size distribution, and heating at 900°C for 8 h a typical hexagonal shape and chain aggregation were observed. The specific saturation magnetization strength, specific residual magnetization strength and coercive force all increased with temperature from 650°C to 900°C and reached 39.83 A·m²/kg, 23.96 A·m²/kg and 480 kA/m at 900°C respectively.

Keywords BaFe₁₂O₁₉ permanent magnetic ferrite, heat treatment, microstructure, magnetic property