

– удельный расход технического кислорода (суммарно на отгонку и окисление) на 1 т АТ – 270 м³ и АК – 27 54 м³; вода, соответственно, на каждый по 0,8 м³.

Библиографические ссылки

1. Жидкое ракетное топливо в регионе ОБСЕ: обзор аспектов утилизации. FSC.DEL/443/07/Rev. 2. Russian 23.10. 2008.

2. Спосіб переробкі меланід-окисників ракетного палива : пат. України №67466. Заявл. 03.10.2003 ; опубл. 15.09.2005, Бюл. №9.

3. Создание опытной установки утилизации некондиционного окислителя ракетного топлива / Э. А. Карпович, С. В. Вакал, А. Е. Золотарев, А. Г. Дробат // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного бассейна. Утилизация отходов : материалы XVI Международ. науч.-техн. конф. Харьков : Энергосталь, 2008. Т. II. С. 230–233.

4. Разработка исходных данных на проектирование установки по утилизации окислителя ракетного топлива (меланжа) путем переработки на минеральное удобрение, производительностью 1 тонна меланжа в час : отчет ГосНИИ МИНДИП. Сумы, 2009.

G. L. Pashkov, V. I. Kuzmin, Yu. S. Kononov, Yu. T. Filatov, S. G. Bogdanov

RECYCLING OF OFF-GRADE PROPELLANT OXIDIZERS

The problem of environmentally friendly technology for the recycling of off-grade propellant oxidizers (mélange) is considered. The process scheme for production of nitric acid in a packed absorber as consequence of blowing off nitrogen oxides from mélange with oxygen. Commercial nitric acid (60-65% wt.) is formed as a result of mixture with stillage residue. The basic parameters of the process are presented.

Keywords: waste recycling, nitric acid, nitrogen oxides, mélange, absorption.

© Пашков Г. Л., Кузьмин В. И., Кононов Ю. С., Филатов Ю. Т., Богданов С. Г., 2012

УДК 621.002.3-419

В. Н. Саунин, С. В. Телегин

ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫЕ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИКИ

Приводятся результаты исследований по формированию покрытий на основе механической смеси порошков аморфного сплава $Co_{58}Ni_{10}Fe_5B_{16}Si_{11}$ и электрокорунда Al_2O_3 . Изучена морфология, проведен рентгенофазовый анализ покрытий, рассмотрены электрические и магнитные свойства напыленных магнитодиэлектриков с различной степенью ферромагнитного заполнения и разной пористостью.

Ключевые слова: магнитодиэлектрик, плазма, напыление.

Применение в современной радиоэлектронике магнитодиэлектрических материалов обусловлено выгодным сочетанием и особенностями их электрических, магнитных и механических характеристик. Так, по сравнению с массивными ферромагнитными сплавами, магнитодиэлектрики имеют более высокое удельное электросопротивление, низкие потери на вихревые токи, повышенные механические свойства (твердость, износостойкость) [1].

Существующие способы изготовления магнитодиэлектриков сводятся к получению исходного порошка заданной формы и дисперсности, его последующей обработке, приготовлению смеси с каким-либо связующим компонентом (эпоксидные и формальдегидные смолы, полистирол, резина) и формованию. Свойства полученных таким образом изделий определяются не только выбором исходного ферромагнитного сплава, но и микроструктурой материала,

наличием пор, трещин, окисных пленок на поверхности частиц и их анизотропией.

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию технологии изготовления и свойствам магнитодиэлектриков, изготовленных из порошков и лент аморфных сплавов. В сравнении с традиционными промышленными образцами магнитодиэлектрики на основе аморфных сплавов обладают более высокими магнитными характеристиками (M_s , μ_0 , H_c), меньшими потерями на перемагничивание, повышенной рабочей частотой и лучшей коррозионной стойкостью. Однако присутствие в магнитодиэлектриках органической связки и ее старение в процессе эксплуатации, особенно при вибрациях, повышенных температурах и радиационном воздействии, приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик, снижению надежности и ограничению области применения.

Устранить указанные недостатки и более полно использовать свойства исходных аморфных сплавов можно путем применения технологии плазменного напыления. Так, напыление магнетодиэлектриков с последовательным чередованием магнитных и диэлектрических слоев либо напыление из композиций магнитных и диэлектрических (например, керамики Al_2O_3) материалов должно обеспечить необходимое сочетание магнитных и электрических характеристик при высокой механической прочности.

Для повышения плотности и однородности плазмонапыленного покрытия авторами разработан способ плазменного напыления [2; 3], схема которого представлена на рис. 1.

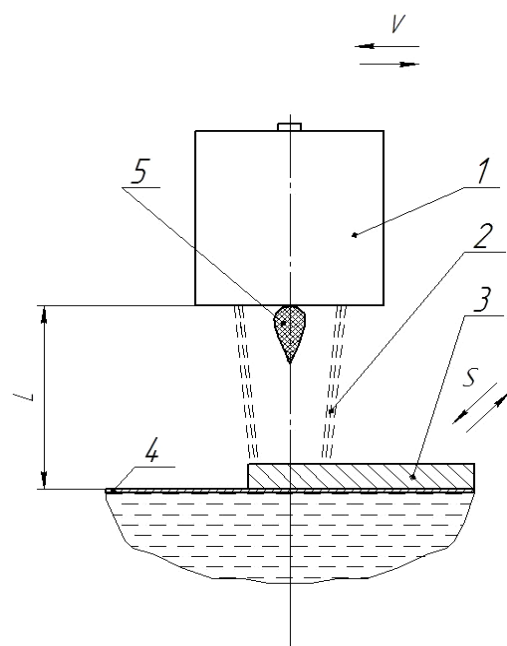


Рис. 1. Схема процесса формирования слоя магнетодиэлектрика

Основой способа является специально разработанная оригинальная конструкция плазмотрона 1 [4] с газодинамическим соплом, сформированным кольцевым каналом у среза сопла-анода. При подаче технологического газа – водорода – в кольцевой канал формируется высокотемпературный цилиндрический поток 2, охватывающий плазменную струю. В результате их взаимодействия температура и скорость расплавляемых частиц выравнивается по сечению плазменной струи.

Напыление покрытия 3 осуществлялось на плоскую подложку 4, выполненную из алюминиевого сплава АМгб толщиной 2 мм, охлаждаемую снизу водой, установленную на дистанции L от среза сопла плазмотрона. Порошок транспортирующим газом гелием подавался в плазмотрон, нагревался в плазменной струе 5 до температуры плавления и со скоростью, близкой к скорости плазменной струи (~ 300 м/с), переносился к поверхности подложки. При этом расходы плазмообразующего и транспортирующих

газов выбирались из условия стабильной работы плазмотрона и максимального коэффициента использования порошка.

Напыление осуществляется сканированием плазменной струей по поверхности напыляемой детали за счет возвратно-поступательного движения плазмотрона со скоростью V и смещением подложки на шаг сканирования S .

Рассмотрим электрические и магнитные свойства магнетодиэлектриков с различной степенью ферромагнитного заполнения и разной пористостью [5].

Исследуемые образцы вырезались из отделенных от охлаждаемой основы покрытий.

Компонентами композиции магнетодиэлектрика являлись порошки аморфного сплава $Co_{58}Ni_{10}Fe_5B_{16}Si_{11}$ и электрокорунда Al_2O_3 . Выбор соединения Al_2O_3 в качестве диэлектрика определялся тем, что, с одной стороны, этот материал имеет высокие диэлектрические параметры, а с другой – характеризуется известной картиной рентгеновской дифракции, что облегчает анализ структурного и фазового состояния синтезированных образцов.

Величина удельного электросопротивления образцов определялась по данным измерений, проведенных с использованием четырехзондовой методики [6]. Конечные результаты электрических измерений записывались в сравнении с удельным электросопротивлением исходной аморфной ленты, величина которого составила $\rho_0 = 1,4 \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов показали, что они являются многофазными наряду с характерным для аморфного сплава гало с $2\Theta_{max1} \sim 45^\circ$ и $2\Theta_{max2} \sim 80^\circ$.

Зависимость относительного электросопротивления ρ/ρ_0 от пористости синтезированных аморфных покрытий приведена на рис. 2. Видно, что величина удельного электросопротивления ρ с увеличением пористости покрытий возрастает и превышает аналогичное значение ρ_0 для ленты при $P = 17\%$ более чем в 50 раз.

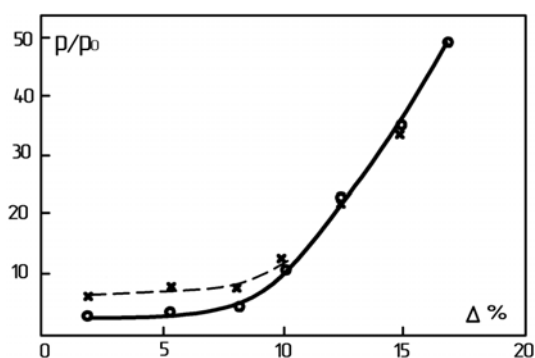


Рис. 2. Относительное изменение удельного электросопротивления ρ/ρ_0 образцов с различной пористостью: \times – с дисперсностью порошка 60...100 мкм; \circ – с дисперсностью менее 40 мкм



а



б

Рис. 3. Микрошлиф покрытия:
а – 8 % Al_2O_3 , увеличение $\times 650$; б – 40 % Al_2O_3 , увеличение $\times 650$

Поскольку напыленное покрытие представляет собой слоистую систему с деформированными частицами аморфного сплава, порами и межчастичными прослойками (рис. 3), то естественно связать наблюдаемое повышение удельного электросопротивления исследуемых образцов с их микроструктурой. Очевидно, что основное влияние на электрические характеристики, особенно при малой пористости P , оказывают узкие щелевые поры между поверхностями частиц и окисные межчастичные границы. С возрастанием роли этих факторов можно связать и наблюдаемое повышение удельного электросопротивления покрытий при уменьшении дисперсности напыляемых порошков.

Характерной особенностью исследуемых образцов являлась анизотропия их электрических свойств. Удельные электросопротивления образцов вдоль плоскости напыления и нормально к ней отличаются в среднем в 2–2,5 раза. С увеличением пористости эта разница уменьшается и при $P > 10\%$ практически полностью исчезает. Анизотропию электрических свойств можно объяснить наличием в напыленных образцах текстуры.

Влияние диэлектрических добавок Al_2O_3 на величину удельного электросопротивления композиций «аморфный ферромагнетик – диэлектрик» показано на рис. 4.

Видно, что эта зависимость является нелинейной и характеризуется резким возрастанием отношения ρ/ρ_0 при содержании Al_2O_3 больше 20–25 %. Дальнейшее повышение весовой доли Al_2O_3 до 50 % приводит к увеличению удельного электросопротивления магнетодиэлектрика почти на пять порядков.

При одинаковом ферромагнитном заполнении удельная электропроводимость пористых образцов оказалась выше, чем у композиционных (рис. 2, 4). Кроме того, диэлектрические добавки Al_2O_3 , вплоть до 10 %, оказывают слабое влияние на величину ρ/ρ_0 . Это можно связать с особенностями микроструктуры

напыленных магнетодиэлектриков, в которых диэлектрические добавки присутствуют в виде частиц и не рассредоточены по межчастичным границам (см. рис. 3).

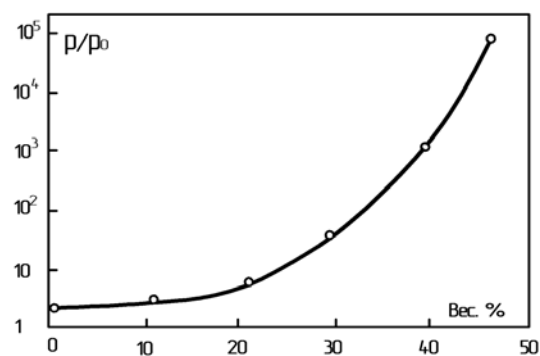


Рис. 4. Относительное изменение удельного электросопротивления магнетодиэлектрика в зависимости от весовой доли Al_2O_3

В работе [7] обсуждалось влияние ферромагнитного заполнения на некоторые магнитные свойства магнетодиэлектриков, в частности, на величину магнитной проницаемости и коэрцитивной силы. Рассмотрим характер изменения основных магнитных параметров материала, таких как намагниченность насыщения M_s , постоянная обменного взаимодействия α , температура Кюри T_c . Зависимости указанных величин от содержания в исследуемых образцах диэлектрической фазы Al_2O_3 приведены на рис. 5. Как и следовало ожидать, намагниченность насыщения M_s с увеличением доли диэлектрика уменьшалась практически линейно и составила 238 Гс при 50 % Al_2O_3 . В то же время намагниченность, отнесенная к единице массы аморфного ферромагнетика, оставалась постоянной (кривая D), что указывает на неизменность его химического состава при плазменном напылении.

Что касается постоянной обменного взаимодействия α и температуры Кюри T_c , то влияния на их значения добавок Al_2O_3 в рассматриваемой области концентраций обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что в процессе изготовления магнитодиэлектрика изменений ближнего порядка ферромагнитной фазы не происходит.

Ход кривых удельного электросопротивления ρ и намагниченности насыщения M_s напыленных магнитодиэлектриков в зависимости от содержания Al_2O_3 совершенно различен (см. рис. 4, 5). Это дает возможность определить такие концентрации диэлектрика, при которых достигается необходимое сочетание магнитных и электрических характеристик. Так, например, при концентрации Al_2O_3 , равной 40 %, намагниченность насыщения уменьшается в 1,5 раза, в то время как удельное электросопротивление магнитодиэлектрика возрастает более чем на три порядка.

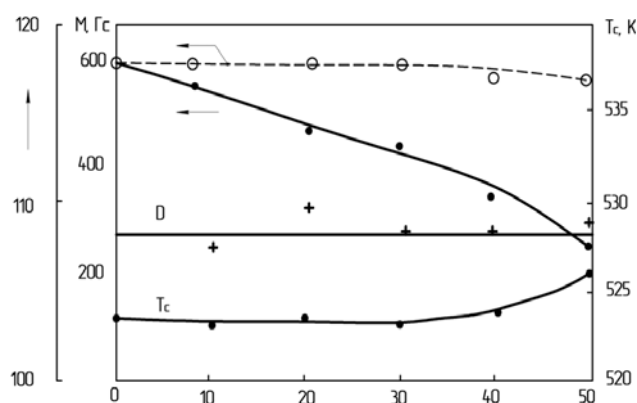


Рис. 5. Зависимости намагниченности (—•), удельной намагниченности (—°), температуры Кюри T_c и спин-волновой жесткости D от весовой доли Al_2O_3

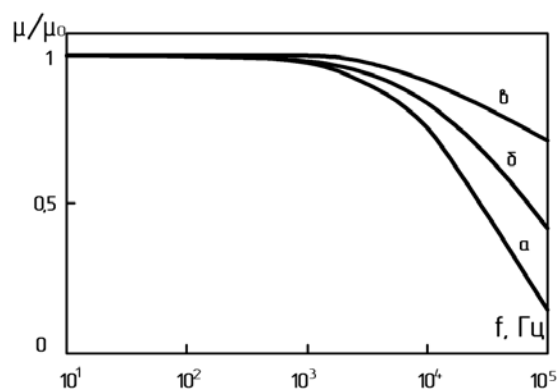


Рис. 6. Частотная зависимость относительной магнитной проницаемости ($H \sim 1$ А/м): а – исходная лента; б – напыленное покрытие; в – магнитодиэлектрик

Значительный интерес для практического применения представляют магнитные спектры магнитодиэлектриков. Частотные зависимости магнитной про-

ницаемости ленты, напыленного покрытия (пористостью 8 %) и магнитодиэлектрика (30 % Al_2O_3), изготовленных из сплава $Co_{58}Ni_{10}Fe_5B_{16}Si_{11}$, приведены на рис. 6.

По сравнению с исходной лентой, частотный спад магнитной проницаемости напыленных материалов существенно меньше. Это подтверждает принципиальную возможность изготовления методом плазменного напыления магнитодиэлектриков с повышенным диапазоном рабочих частот.

На основании полученных результатов исследований выявлены морфология плазмонапыленных покрытий магнитодиэлектриков, структура, магнитные и электрические свойства в зависимости от степени ферромагнитного заполнения и пористости.

Установлено следующее:

- напыленное покрытие представляет собой слоистую систему с деформированными частицами аморфного сплава, порами и межчастичными прослойками;

- величина удельного электросопротивления ρ с увеличением пористости покрытий возрастает и превышает аналогичное значение ρ_0 для ленты при $P = 17$ % более чем в 50 раз; удельные электросопротивления образцов вдоль плоскости напыления и нормально к ней отличаются в среднем в 2–2,5 раза;

- зависимость удельного электросопротивления композиций «аморфный ферромагнетик – диэлектрик» является нелинейной и характеризуется резким возрастанием отношения ρ/ρ_0 при содержании Al_2O_3 больше 20–25 %, повышение весовой доли Al_2O_3 до 50 % приводит к увеличению удельного электросопротивления магнитодиэлектрика почти на пять порядков;

- при одинаковом ферромагнитном заполнении удельная электропроводимость пористых образцов выше, чем у композиционных;

- намагниченность насыщения M_s с увеличением доли диэлектрика уменьшается практически линейно и составляет 238 Гс при 50 % Al_2O_3

- зависимости намагниченности насыщения и удельного электросопротивления при различной концентрации диэлектрика позволяют определить необходимое сочетание магнитных и электрических характеристик;

- частотный спад магнитной проницаемости напыленных материалов существенно меньше, чем у исходной ленты.

Данным методом можно изготавливать покрытия высокочастотных магнитных экранов на поверхностях сложной геометрической формы, а также сердечники и магнитопроводы.

Библиографические ссылки

1. Андриевский Р. А., Нуждин А. А. Аморфные и ультрадисперсные порошки и материалы на их основе // Итоги науки и техники / ВШТИ. Серия «Порошковая металлургия». Т. 2. М., 1986. С. 3–64.
2. Пат. 2338004 Российская Федерация, МПК⁸ C23C 4/12. Способ получения массивного аморфного

материала / Саунин В. Н. № 2007106283/02 ; заявл. 19.02.2007 ; опубл. 10.11.2008, Бюл. № 31.

3. Формирование объемных магнитомягких материалов с нано- и аморфной структурой методом плазменного напыления / В. Н. Саунин, С. В. Телегин, В. И. Калита и др. // ФХОМ. 2011. № 1. С. 22–31.

4. Пат. 2276840 Российская Федерация, МПК⁷ НО5Н 1/26, С23С 4/00. Электродуговой плазмотрон Саунина / Саунин В. Н. ; патентообладатель СибГАУ им. М. Ф. Решетнева. № 2004120804/06 ; заявл. 07.07.2004 ; опубл. 20.05.2006, Бюл. № 14.

5. Саунин В. Н., Телегин С. В. Магнитные и электрические свойства магнитодиэлектриков // Теория и практика газотермического нанесения покрытий. Т. 1. Дмитров, 1992. С. 133–135. сосланных

6. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов : учебник для вузов. М. : Высш. шк., 1987.

7. Саунин В. Н., Лепешев А. А., Денисова Е. А. Магнитные свойства и структура массивных покрытий на основе Со, полученных плазменным напылением : препринт № 746 Ф. Красноярск : Ин-т физики СО РАН, 1993.

V. N. Saunin S. V. Telegin

PLASMA-SPRAYED MAGNETIC DIELECTRIC

The paper presents the results of studies of formation of coatings on the basis of mechanical mixture of amorphous alloy powders $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ and fused corundum Al_2O_3 . Morphology is studied, X-ray analysis of coatings is made, electrical and magnetic properties of sputtered magnetic dielectrics with various degrees of ferromagnetic filling and different porosity are considered.

Keywords: magnetic dielectric, plasma, dusting.

© Саунин В. Н., Телегин С. В., 2012