

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.318.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА МАРКИ 2000НМ ПО КОРОТКОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ

© 2012 г. В. Г. Костишин, И. И. Канева, В. Г. Андреев*,
А. Н. Николаев*, Е. И. Волкова
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
*Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий
(филиал Пензенского государственного университета)

Рассмотрена возможность получения Mn—Zn-феррита марки 2000 НМ по короткой технологической схеме, отличающейся от традиционной отсутствием операций диффузионного обжига и измельчения. Показано, что при использовании базового состава при спекании развиваются процессы вторичной рекристаллизации и зонального обособления, приводящие к формированию резко неоднородной микроstructures. При этом получены низкие значения магнитной проницаемости. Однородную микроstructure, характерную для собирательной рекристаллизации, наблюдали при легировании оксидами меди и цинка. Оптимальное сочетание магнитных параметров достигнуто при комплексном легировании феррита оксидами меди и цинка.

Ключевые слова: ферриты, вторичная рекристаллизация, неоднородная микроstructure.

Введение

Среди магнитомягких ферритов наиболее важную роль играют Mn—Zn-ферриты, мировое производство которых превысило 10 млн т. в год и продолжает непрерывно возрастать [1].

Получение поликристаллических Mn—Zn-ферритов — длительный многооперационный процесс. Недостатком традиционной керамической технологии являются высокие энергозатраты при синтезе ферритовых порошков [2]. Кроме того, изделия, полученные спеканием прессованных заготовок, имеют текстуру вдоль оси прессования, значительно снижающую магнитную проницаемость и вызывающую анизотропию свойств, которая проявляется в различии свойств до 20 % вдоль оси прессования и в перпендикулярном направлении [1]. Причина формирования текстуры — чешуйчатая форма ферритовых частиц. Нормаль к поверхности частиц, ограниченных плоскостями (111) с наиболее плотной упаковкой атомов, совпадает с осью кристал-

лографической магнитной анизотропии K_1 шпинельной структуры в интервале температур 20—200 °С. Кристаллографические оси [111] ориентируются вдоль оси прессования. Степень текстурирования усиливается при спекании вследствие преимущественного роста ориентированных частиц за счет неориентированных. В результате в спеченном феррите формируется ось легкого намагничивания, совпадающая с осью прессования. Ферритовые изделия большинства типоразмеров (кольца, стержни, E- и П-образные сердечники) изготавливают таким образом, чтобы магнитные силовые линии при их эксплуатации не совпадали с осью прессования. Это значительно снижает их эксплуатационные параметры.

Цель работы — исследование возможности получения Mn—Zn-ферритов по короткой технологической схеме, когда при прессовании исходных компонентов текстура не образуется, а процессы синтеза ферритовой фазы протекают при нагреве под спекание.

Образцы и метод исследований

Исследованы образцы марганец–цинкового феррита серийной марки 2000НМ, содержащие 1–10 % (масс.) оксидов CuO и ZnO. Ниже приведены маркировка и состав исследованных образцов:

Состав	Образец
Без добавок.....	1КР
1 % CuO.....	2КР
2 % CuO.....	3КР
3 % CuO.....	4КР
1 % CuO + 1 % ZnO ($P = 120$ Па).....	5КР
1 % CuO + 1 % ZnO ($P = 100$ Па).....	6КР
1 % CuO + 3 % ZnO.....	7КР
5 % ZnO.....	8КР
10 % ZnO.....	9КР

Образцы готовили по короткой технологической схеме, отличающейся от традиционной керамической отсутствием операций диффузионного обжига и измельчения.

Добавки CuO и ZnO вводили на операции смешения исходных компонентов в вибрационной мельнице. Гранулирование осуществляли протиркой шихты со связкой через сетку 0,5 мм с последующей сушкой до влажности 1–2 % (масс.). В гранулированный порошок вводили 0,1 % (масс.) стеарата цинка в качестве смазки. Заготовки прессовали при $P_{уд} = 200$ МПа, спекание проводили при $T = 1270 \div 1290$ °С с охлаждением в контролируемой газовой среде (N_2).

При использовании традиционной технологии процесс ферритообразования проходит в две стадии: 80 % феррошпинели формируется при диффузионном обжиге ($T = 950 \div 1100$ °С), оставшиеся 20 % — при спекании ($1200 \div 1300$ °С). В случае короткой технологической схемы при нагреве под спекание должны успеть пройти как процессы ферритообразования, так и собственно спекания (усадки). Поэтому в настоящей работе использовали медленную скорость нагрева под спекание $V = 60$ К/ч (а не 100 К/ч, как это принято при промышленном производстве Mn–Zn-ферритов).

Микроструктуру изучали на сканирующем микроскопе Hitachi TM1000. Средний размер зерна рассчитывали по методу случайных секущих [3]. Коэффициент неоднородности определяли как соотношение D_{max}/D_{min} (D — диаметр зерна). Магнитную проницаемость рассчитывали по величине индуктивности обмотки, содержащей кольцеобразный сердечник исследуемого феррита. [4]. Измерения проводили на измерителе индуктивности ЭМ 18–2. Относительная ошибка измерений в интервале частот 10–200 кГц не превышала 1 % при доверительной вероятности 0,97. Температурный интервал измерений в пределах от –70 до +180 °С обеспечивали с помощью камеры тепла и холода КТХ 0,4–004 с точностью ± 1 °С. Тангенс угла потерь измеряли на установке

для испытания магнитных материалов УИММ–3. Относительная ошибка измерений не превышала 2 % при доверительной вероятности 0,97.

Прочность на изгиб измеряли на установке МИП–10 двухточечным методом. Точность измерений составляла 3 % с доверительной вероятностью 0,97 [5].

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показана фазовая диаграмма состояния системы Mn_2O_3 – Fe_2O_3 . Марганцевая шпинель $MnFe_2O_4$ существует при $T > 1000$ °С. Основной трудностью при получении Mn-содержащих ферритов является предотвращение распада шпинели: $MnFe_2O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3 + \beta-Mn_2O_3$. Тройная диаграмма состояния системы Mn_2O_3 – ZnO – Fe_2O_3 не построена из-за летучести ZnO, однако основные технологические трудности в тройной системе те же.

Распад шпинели, т. е. окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, сопровождающееся перераспределением катионов по подрешеткам, всегда имеет место при охлаждении на воздухе [2]. Для предотвращения распада охлаждение феррита марки 2000НМ проводили в атмосфере азота.

На рис. 2 представлена микроструктура исходного образца (1КР) без добавок. Микроструктура имеет вид, характерный для развития процесса вторичной рекристаллизации (ВР): наряду с крупными (размером $\bar{D} = 12$ мкм) в структуре существуют и очень мелкие зерна ($\bar{D} = 1$ мкм). При получении поликристаллических ферритов причин для возникновения неоднородностей, приводящих к развитию процесса ВР, может быть много.

Главной причиной развития процесса ВР в порошковых материалах является неоднородное распределение и растворение дисперсных фаз [6]. В ферритах роль второй фазы могут играть поры.

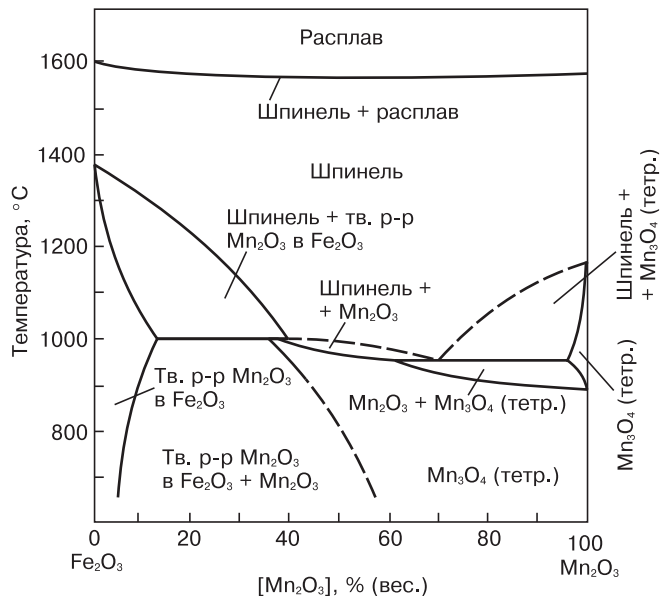


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe_2O_3 – Mn_2O_3

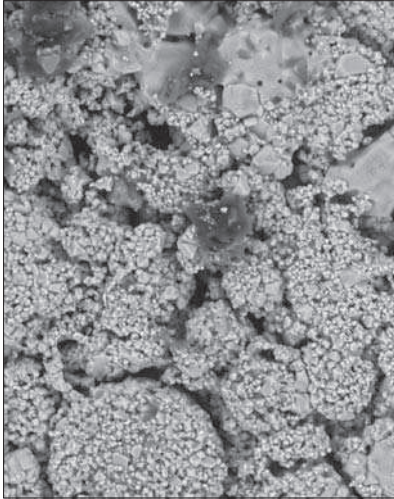


Рис. 2. Микроструктура ($\times 470$) исходного образца 1КР ($\bar{D}_1 = 12$ мкм, $\bar{D}_2 = 1$ мкм, $D_{\max}/D_{\min} = 27$; $\sigma_i = 46$ МПа)

Кроме того, при спекании Mn—Zn-ферритов 100%-ная ферритизация достигается достаточно поздно, только при $T = 1150$ °С, когда процессы роста зерен уже имеют место. Поэтому при отсутствии диффузионного обжига непрореагировавшие компоненты играют роль дисперсных фаз, вызывающих неоднородный рост зерен [7].

Использование при смешении компонентов не шаровой мельницы, а вибрационной может приводить к неоднородности распределения компонентов. При смешении в вибрационной мельнице коэффициент неоднородности $K_n = 15$ %, тогда как в шаровой $K_n = 5$ % [8]. Однако длительность смешения в вибрационной мельнице составляет 1—2 ч, а в шаровой мельнице — 10—20 ч. Поэтому с целью сокращения технологического цикла использовали смешение в вибрационной мельнице.

Помимо вторичной рекристаллизации, микроструктура исходного образца характеризуется зональным обособлением (рис. 3) [9]. Основные причины зонального обособления — это нерегулярное пространственное распределение частиц в исходном состоянии, а также неравномерный нагрев отдельных областей спекаемого порошка.

Исходные компоненты являются высокодисперсными системами и всегда сильно агрегированы [1]. При низких температурах из таких агрегатов образуется пористая структура из частично припекшихся частиц. Размер спекшихся агрегатов на порядок превышает размеры частиц. Рекристаллизация внутри агрегата протекает значительно раньше, чем вне его. Спеченные заготовки сохраняют сквозную межагрегатную пористость, тогда как пористость внутри агрегата мала. Агрегированность частиц и остаточные межгранульные поры препятствуют получению высокоплотных изделий с требуемым уровнем электромагнитных и механических свойств.

Необходимым условием получения ферритов с однородной микроструктурой является приготовление сырых заготовок с гомодисперсной структурой, т. е. удаление межагрегатных и межгранульных пор [1].

Этими факторами может быть объяснена некачественная микроструктура исходного образца. Такой микроструктуре соответствуют низкие значения магнитной проницаемости $\mu_n = 800$. Таким образом, простая замена традиционной технологической схемы короткой не позволяет получить требуемый комплекс свойств феррита данной марки.

Известно, что процессами рекристаллизации можно управлять введением микродобавок [1]. Наиболее значительное влияние на процесс формирования микроструктуры оказывает введение легкоплавких добавок [1]. В настоящей работе в качестве такой добавки использовали CuO. Жидкая фаза смачивает границы зерен, интенсифицирует перегруппировку частиц и приводит к растворению твердого вещества в контактной зоне и перерекристаллизации через расплав [10]. В результате развития микроструктура формируется при более низких температурах, чем в ферритах без добавок, при этом дисперсия размеров зерен уменьшается.

В работе [1] показано, что добавки оксида меди ($T = 1235$ °С) способствовали получению в Mg—Mn—Zn-ферритах мелкозернистой однородной зеренной структуры (рис. 4), что привело к повышению магнитных свойств. Напротив, в работе [11] сообщается, что добавка оксида меди образует жидкую фазу с Mn—Zn-ферритом, которая способствует увеличению плотности и росту зерен. Ускорение спекания авторы связывают с увеличением дефектности кислородной подрешетки феррита. Возникающие дефекты влияют на кинетику движения границ зерен и подвижность пор.

На рис. 5 показана микроструктура образца Mn—Zn-феррита, легированного CuO (2КР). Эта микроструктура существенно отличается от микроструктуры исходного образца. При твердофазном спекании формирование микроструктуры сопровождалось быстрым и неравномерным ростом зерен (см. рис. 2), а легирование 1 % CuO привело к получению плотной однородной зеренной структуры,

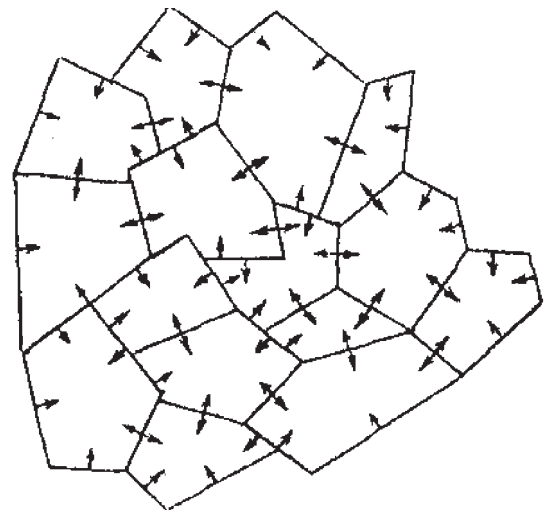


Рис. 3. Схема стягивания частиц внутрь групп на стадии зонального обособления

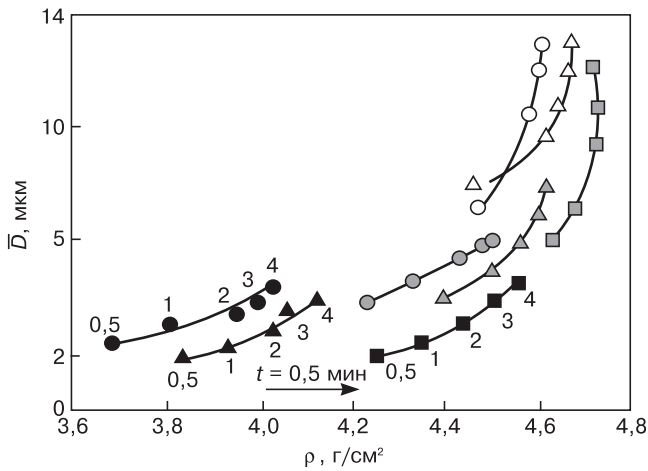


Рис. 4. Средний размер зерен \bar{D} и плотность ρ Mg—Mn—Zn-ферритов без добавок (○, ●, ◐) и с добавками CuO 5 (△, ▲, ◑) и 10 (□, ■, ◒) % (мол.) при разной продолжительности ($t = 0,5-4$ мин) изотермической выдержки и различной температуре T , °C: △, ○, ◐ — 1300; ▲, ●, ◑ — 1200; ◒, ◓, ◔ — 1100

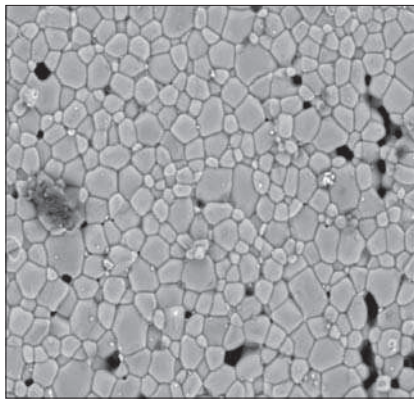


Рис. 5. Микроструктура (x580) образца, легированного 1% CuO (2КР). $\bar{D} = 6$ мкм, $D_{max}/D_{min} = 12$

характерной для развития процесса собирательной рекристаллизации. При этом магнитная проницаемость феррита увеличилась до 1000—1200, потери несколько уменьшились; температурная зависимость магнитной проницаемости практически не изменилась (рис. 6).

Сведения о влиянии ZnO на кинетику роста зерен противоречивы. В работе [1] показано, что замена MgO на ZnO в Mg—Mn-феррите способствовала

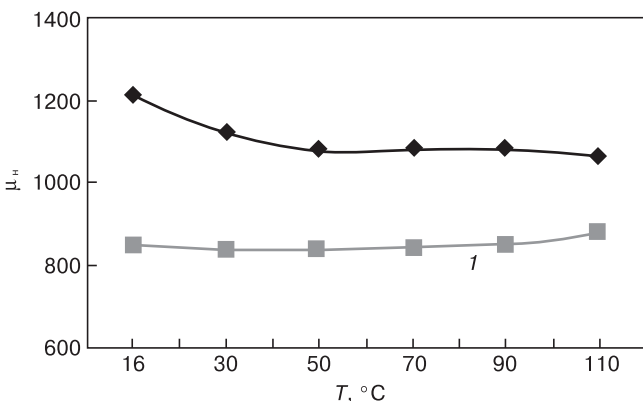


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной проницаемости μ_n исходного образца 1КР (1) и образца 2КР, легированного 1% CuO (2) $\text{tg}\delta/\mu_n \cdot 10^6$: 1 — 12,3/34,5; 2 — 11/31,8

усиленному росту зерен. В Ni—Zn-ферритах при частичной замене NiO на ZnO также происходило увеличение скорости роста зерен [1] и изменение характера рекристаллизационных процессов (рис. 7). Авторы работы [11] указывают, что растворение ZnO в Mn—Zn-феррите не вызывает избытка катионных вакансий, потому усиленный рост зерен отсутствует.

На рис. 8 показана микроструктура Mn—Zn-феррита, полученного в настоящей работе, в котором часть марганца заменена цинком.

При увеличении содержания ZnO наблюдается однородная микроструктура со средним размером зерна, меньшим, чем в случае легирования CuO. Легирование ZnO позволило получить наиболее высокие значения начальной магнитной проницаемости (1350—1650), однако ее температурная зависимость при $T > 50$ °C резко ухудшилась (рис. 9). Механическая прочность легированных образцов в 1,5 раза превышает прочность нелегированных.

Наиболее благоприятное сочетание потерь, магнитной проницаемости и таких образцов ее температурной зависимости получено для образцов, комплексно легированных CuO и ZnO (6КР, 7КР). Магнитная проницаемость при комнатной темпе-

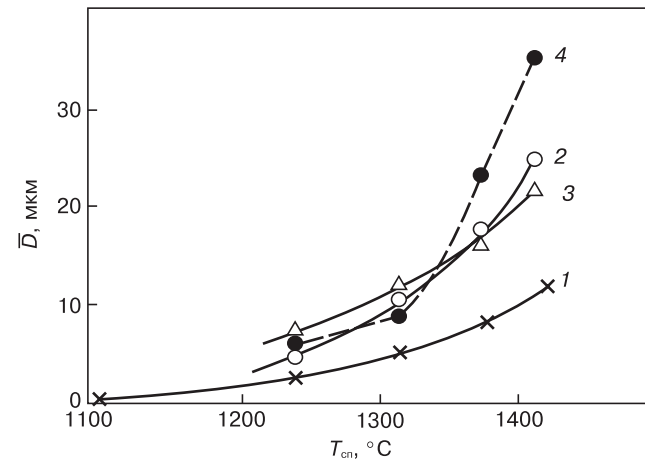


Рис. 7. Зависимости среднего размера зерна Ni—Zn-ферритов от температуры спекания при различном соотношении компонентов: 1 — NiFe₂O₄; 2 — Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄; 3 — ZnFe₂O₄; 4 — Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2,34}O_{4+γ}

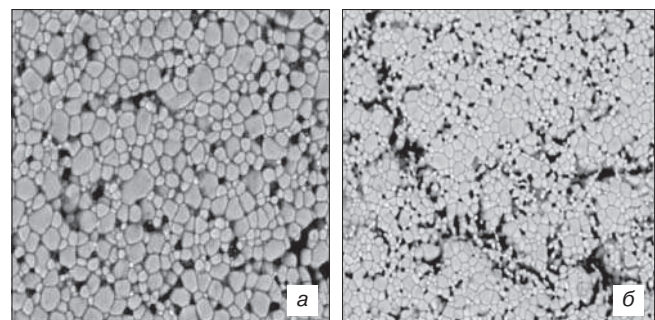


Рис. 8. Микроструктура (x840) образцов, легированных ZnO (8КР, 9КР): а — 5%; б — 10%. $\bar{D} = 2$ мкм $D_{max}/D_{min} = 7$; $\sigma_i = 75$ МПа

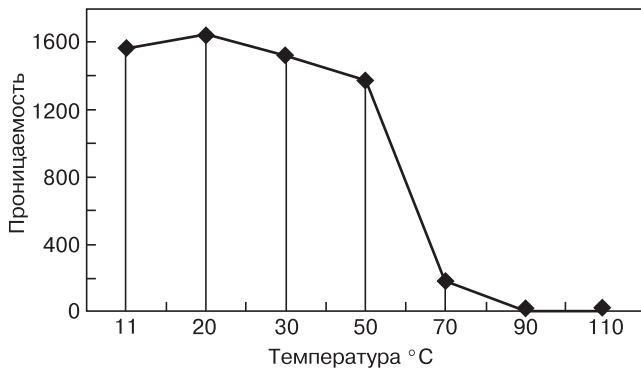


Рис. 9. Температурная зависимость магнитной проницаемости образца 9КР ($P = 130$ МПа, $T = 1270$ °C), легированного 10 % ZnO

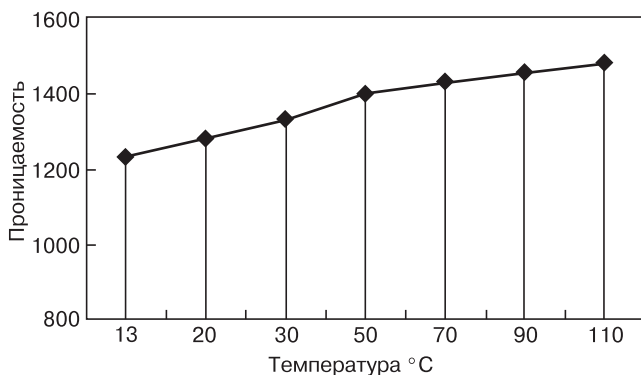


Рис. 10. Температурная зависимость магнитной проницаемости комплексно легированных образцов (5КР; 1 % CuO и 1 % ZnO, $P = 100$ МПа, $T = 1290$ °C)

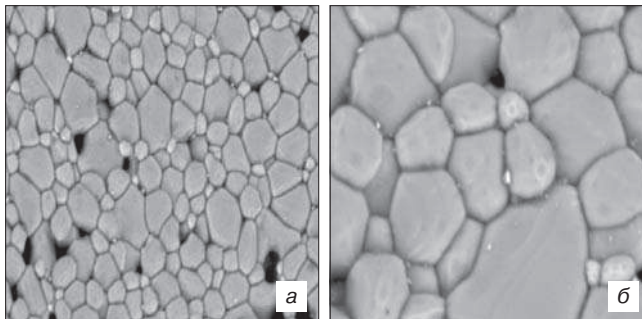


Рис. 11 Микроструктура образца (6КР), комплексно легированного 1 % CuO + 1 % ZnO ($D = 5$ мкм, $D_{max}/D_{min} = 5$, $\sigma_i = 94$ МПа): а — $\times 840$; б — $\times 4200$

ратуре для этих партий составила 1280, а при $T = 110$ °C $\mu_n = 1500$ (рис. 10).

Этим образцам соответствует наиболее качественная микроструктура: однородная, с зернами правильной формы, с прямыми границами между зернами (рис. 11). Механическая прочность, таким образом, в 2 раза превышает прочность нелегированных образцов.

Заключение

Рассмотрена возможность получения феррита марки 2000 НМ по короткой технологической схеме.

Показано, что при использовании базового состава при спекании развиваются процессы вторичной рекристаллизации и зонального обособления, приводящие к формированию резко неоднородной микроstructures, при этом получены низкие значения магнитной проницаемости. Получить однородную микроstructure, характерную для собирательной рекристаллизации, удалось при легировании оксидами меди и цинка (2КР, 9КР).

При комплексном легировании оксидами меди и цинка (6КР, 7КР) получены ферриты с качественной микроstructure, обеспечивающей высокую термостабильность материала. Значение магнитной проницаемости при этом соответствует нижнему допустимому пределу для данной марки феррита.

Механическая прочность легированных образцов в 1,5—2 раза выше по сравнению с нелегированными образцами.

Библиографический список

1. Анциферов, В. Н. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Технология производства порошковых ферритовых материалов / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, В. Г. Костишин, А. И. Сатин. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 407 с.
2. Прилипко, Ю. С. Влияние среды спекания на свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца и марганец-цинковых ферритов / Ю. С. Прилипко // Порошковая металлургия. — 2009. — № 12. — С. 70—76.
3. Канева, И. И. Технология материалов магнитоэлектроники. Лабораторный практикум / И. И. Канева, С. В. Подгорная, В. Г. Андреев. — М.: МИСиС, 2012.
4. Ферриты, магнитодиэлектрики. Справочник / Н. Д. Горбунов, Г. А. Матвеев. — М.: Советское радио, 1968. — 165 с.
5. Биктяков, Р. М. Стабильность свойств ферритов (Анализ физических свойств при внешних воздействиях, прогнозирование. Элементы проектирования.) / Р. М. Биктяков, Д. В. Гаскаров, Ю. С. Звороно и др. — М.: Советское радио, 1974.
6. Горелик, С. С. Процессы рекристаллизации в ферритах и пути управления ими / С. С. Горелик, И. С. Рыбачук, И. И. Канева // В кн.: Металлы и сплавы в современном приборостроении и радиоэлектронике. — М.: Знание, 1981. — С. 48—51.
7. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капусткина. — М.: МИСиС, 2005. — 431 с.
8. Синайский, Ю. М. Дисс. канд., 1972.
9. Улановский, Б. М. Дисс. ... канд. техн. наук: Исследование, разработка и внедрение ферритовых материалов для элементов БИАКС и технологии их изготовления / Б. М. Улановский. — М.: МИСиС, 1982. — 161 с.
10. Летюк, Л. М. Закономерности формирования микроstructures ферритов, спекаемых в присутствии жидкой фазы / Л. М. Летюк, Н. Д. Дугар-Жабон и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1979. — С. 124—127.
11. Palmer, G. The influence of dopations to the microstructure of Mg—Mn—ferrites / G. Palmer, R. Johnston, R. Schultz // J. Amer. Ceram. Soc. — 1957. — V. 40, N 2. — P. 256—261.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы в рамках проекта «Разработка перспективных наноструктурных ферритовых материалов и комбинированных поглотителей электромагнитного излучения для оборудования безэховых камер и сверхширокополосных радиотехнических систем» (Госконтракт № П953 от 27 мая 2010 года).