

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

УДК 621.318.134:548.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВИСМУТА НА СВОЙСТВА Mn—Zn—ФЕРРИТОВ

© 2014 г. **И. И. Канева**, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев*,
А. Н. Николаев*, Е. И. Волкова

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия,*

**Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий
(филиал Пензенского государственного университета)
ул. Маяковского, д. 57а, г. Кузнецк, Пензенская обл., 442600, Россия*

Mn—Zn-ферриты широко применяют в радиоэлектронике. Однако при получении по стандартной технологической схеме в ферритах формируется текстура вдоль оси прессования, значительно снижающая их магнитную проницаемость и вызывающая анизотропию свойств. Различие магнитной проницаемости вдоль и поперек оси прессования из-за текстуры достигает 10—20 %. Текстура в сырых заготовках, полученных прессованием, обусловлена пластинчатой формой ферритовых частиц и ориентацией кристаллографических осей [111] вдоль оси прессования. В процессе спекания степень текстуры увеличивается из-за преимущественного роста ориентированных при прессовании частиц за счет неориентированных. В результате в спеченном феррите формируется ось легкого намагничивания, совпадающая с осью прессования. Ферритовые изделия большинства типоразмеров изготавливают так, чтобы магнитные силовые линии при их эксплуатации не совпадали с осью прессования, что значительно снижает их эксплуатационные параметры. Для уменьшения текстуры в настоящей работе использована короткая технологическая схема (КТС), включающая только одну термическую обработку — спекание заготовок, спрессованных непосредственно из смеси исходных ферритообразующих оксидов, частицы которых слабо ориентируются при прессовании. Показано, что получение изотропных Mn—Zn-ферритов с требуемыми магнитными свойствами по КТС возможно при использовании добавок оксида висмута и более сложного состава связующего вещества при прессовании взамен обычно употребляемого поливинилового спирта.

Ключевые слова: Mn—Zn-ферриты, оксид висмута, магнитные свойства, текстура.

Введение

Mn—Zn-ферриты — керамические магнитные материалы, широко применяемые в технике, в том числе в электронике и микроэлектронике. Благоприятное сочетание магнитных свойств с высоким электросопротивлением делает их незаменимыми в многочисленных устройствах, работающих на низких и высоких частотах. Только в Китае производство Mn—Zn-ферритов достигло 9 млн т в год.

Поиск путей удешевления технологии получения магнитных керамических материалов всегда являлся актуальной задачей, а в последние годы — особенно, в связи с ростом конкуренции на рынке сбыта. Одним из направлений упрощения технологии ферритов является использование короткой технологической схемы (КТС), в которой две операции (диффузионный обжиг и спекание) совмещены в одной — спекании пресс-заготовок из смеси исходных оксидов.

Кроме того, переход от традиционной для керамики технологической схемы к короткой необходим для получения ферритов с изотропными свойствами. При прессовании ферритов, получаемых по стандартной технологической схеме (СТС), вдоль оси прессования возникает текстура из-за пластинчатой формы частиц феррошпинели [1]. Это приводит к анизотропии свойств ферритовых изделий. При прессовании смеси оксидов (по КТС), состоящих из значительно более мелких круглых частиц, формирование текстуры затруднено, что позволяет повысить изотропность параметров.

В работе [2] показано, что Mn—Zn-феррит может быть получен по КТС при использовании добавок меди и цинка. При высокой термостабильности значение магнитной проницаемости соответствовало нижнему допустимому пределу феррита марки 2000НМ. Для увеличения магнитной проницаемости необходимо получить

Канева Ирина Ивановна — кандидат техн. наук, доцент; **Костишин Владимир Григорьевич** — доктор физ.-мат. наук, доцент, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Андреев Валерий Георгиевич*** — доктор техн. наук, профессор, e-mail: ilem58@mail.ru; **Николаев Алексей Николаевич** — технолог; **Волкова Евгения Игоревна**.

плотную, однородную, крупнозернистую микроструктуру, формирующуюся путем собирательной рекристаллизации [3]. Эта задача затруднена из-за наложения процессов ферритизации, усадки и рекристаллизации при отсутствии предварительной операции диффузионного обжига.

Известно [3], что для получения высокоплотных ферритов в ферритовую шихту специально вводят добавки Bi_2O_3 (~0,5 % (масс.)). Оксид висмута Bi_2O_3 образует с основными компонентами системы легкоплавкую эвтектику при температуре $T = 700\div 800$ °С. Жидкая фаза смачивает формирующиеся структурные образования (частицы и зерна) и образует на них тонкий слой расплава, препятствующий ускоренному росту зерен, обеспечивая их равномерный рост путем более медленного процесса диффузии через жидкую фазу.

Жидкая фаза равномерно распределяется между частицами исходного порошка, что уменьшает межчастичное трение и облегчает взаимное перемещение частиц. Кроме того, из-за частичного растворения пор, неровностей с малым радиусом кривизны изменяется форма твердых частиц в жидкой фазе. В результате происходит интенсивная упаковка частиц, их переориентация, усадка и увеличение плотности ферритов.

Развитая микроструктура в присутствии Bi_2O_3 формируется при температуре на $200\text{—}300$ °С ниже, чем в ферритах без добавок [4].

В работе [5] представлены результаты зависимости степени ферритизации от продолжительности процесса ферритизации τ в системе $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии легкоплавкой добавки Bi_2O_3 (рис. 1). Введение добавки приводит к увеличению скорости твердофазного взаимодействия. Значительное увеличение площади контактов между частицами исходных оксидов, повышение диффузионной подвижности ионов по поверхности кристаллов приводят к заметному уплотнению порошкообразной прессовки в присутствии жидкой фазы. Степень ферритизации в исходной смеси гематита с оксидом магния при $\tau = 3$ ч не превышает 75 %. Введение 2 % (мол.) Bi_2O_3 сокращает время полного превращения $\tau =$ до 1 ч.

Ниже приведены результаты исследования влияния добавок оксида висмута (Bi_2O_3) на формирование микроструктуры и свойств Mn—Zn -ферритов марок 2000НМ и 6000НМ, полученных по КТС.

Образцы и методы исследования

Образцы готовили по КТС. Оксид Bi_2O_3 в количестве 0,03—0,5 % (масс.) вводили при смешении в вибрационной мельнице одновременно с исходными ферритообразующими компонентами. В полученную смесь оксидов вводили связку на основе 5%-ного (масс.) водного раствора поливинилового спирта, дополнительно содержащего 2 % (масс.) полиакрилата триэтаноламмония в количестве 18 % (масс.) Смесь

со связкой сушили в сушильном шкафу при 80 °С до влажности 3 % (масс.) и протирали через сетку с размером ячеек 0,5 мм для получения гранул. Гранулы сушили на воздухе до влажности 1 % (масс.) После введения стеарата цинка в количестве 0,2 % (масс.) из гранулированных порошков прессовали заготовки на гидравлическом прессе под давлением 200 МПа. Спекание проводили при $T = 1270\div 1350$ °С с охлаждением в контролируемой газовой атмосфере.

Фрактографический анализ выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi ТМ1000. Средний размер зерна рассчитывали по методу случайных секущих.

Магнитную проницаемость рассчитывали по величине индуктивности обмотки, содержащей кольцеобразный сердечник исследуемого феррита [7]. Измерения проводили на измерителе индуктивности ЭМ 18–2. Температурный интервал измерений обеспечивали с помощью камеры тепла и холода КТХ.

Анизотропию свойств оценивали, сравнивая значения магнитной проницаемости, измеренные на Ш-образных сердечниках, полученных путем спекания заготовок, прессование которых проводили двумя способами: в положении «стоя» ножками ($\mu_{||}$) и «лежа» ножками (μ_{\perp}).

Рентгеноспектральный анализ выполняли на установке ИКФ–4.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В работе [2] показано, что при использовании КТС наиболее существенное увеличение магнитной проницаемости наблюдается при легировании феррита марки 2000НМ оксидом цинка. На рис. 2 представлена зависимость начальной магнитной проницаемости μ_n в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от состава [6]. Первоначальная формула исследуемого феррита имела вид $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$. При увеличении содержания ZnO до 0,5 следует ожидать возрастания μ_n ,

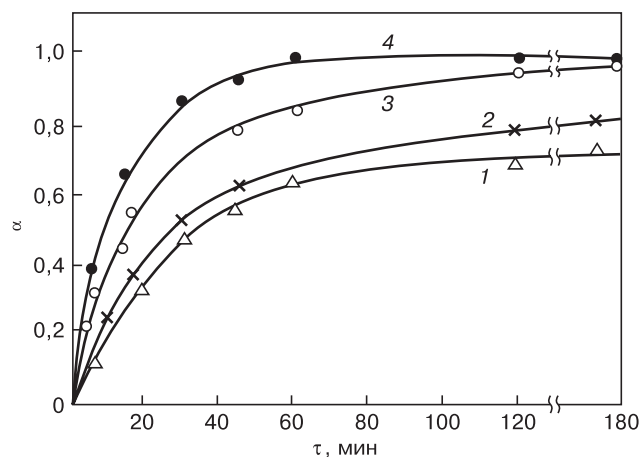


Рис. 1. Зависимости степени превращения α от продолжительности процесса ферритизации τ при 1000 °С (в системе $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{MgO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$)) при различном содержании добавки Bi_2O_3 , % (мол.) [5]: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,0

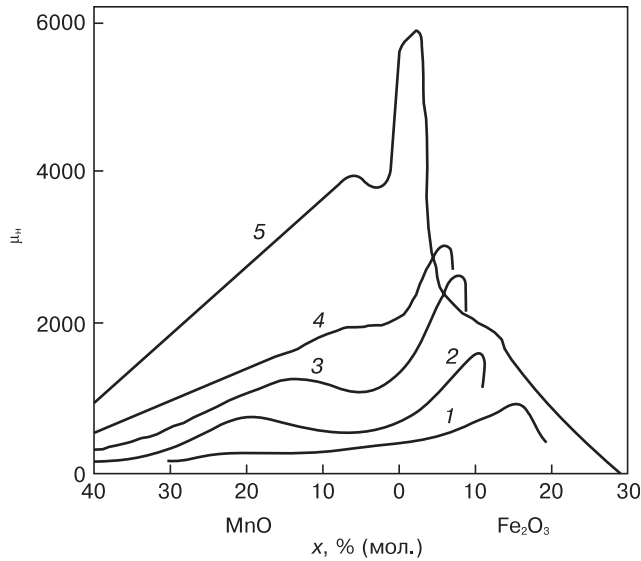


Рис. 2. Зависимости начальной магнитной проницаемости ферритов $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ от избытка MnO и Fe_2O_3 [2]: 1 — $x = 0,1$; 2 — $0,2$; 3 — $0,3$; 4 — $0,4$; 5 — $0,5$

что и подтверждают полученные нами результаты. Однако для этого состава μ_n резко изменялась при увеличении температуры, а характер микроструктуры был далек от идеального [8].

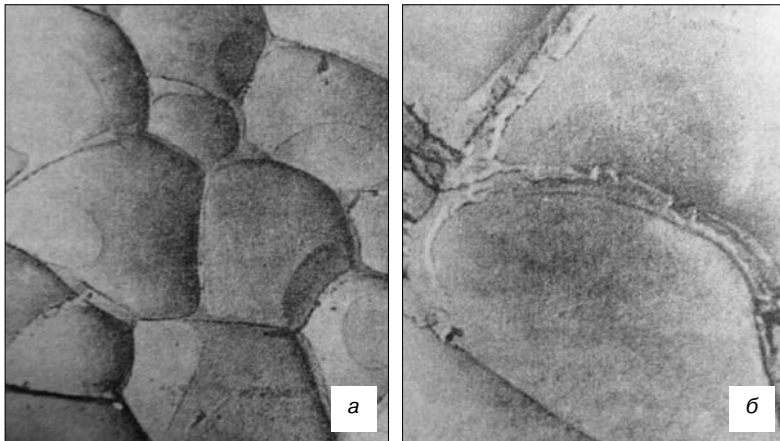


Рис. 3. Изображения микроструктуры литиевого феррита с добавкой Bi_2O_3 ($\times 5000$), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с излома (а) и с поверхности шлифа (б)

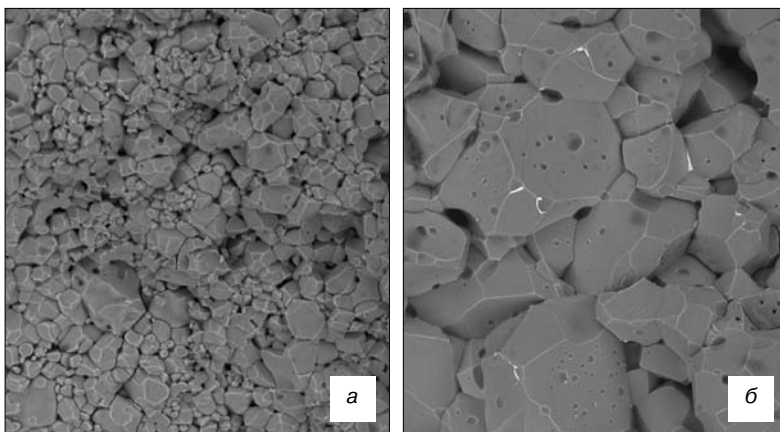


Рис. 4. Фрактографический анализ феррита марки 2000NM ($\times 1000$): а — СТС, $T_{СП} = 1290^\circ C$, $\mu_n = 1500$, $tg(\delta/\mu_n) = 15/41 \cdot 10^{-6}$; б — КТС ($0,5\% Bi_2O_3$), $T_{СП} = 1350^\circ C$, $\mu_n = 2500$, $tg(\delta/\mu_n) = 12/29 \cdot 10^{-6}$

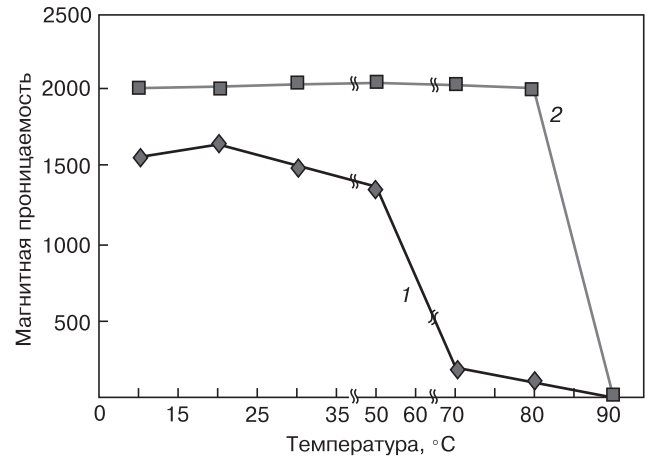


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной проницаемости образцов феррита марки 2000NM, полученных по КТС: а — без добавки Bi_2O_3 (партия 9КР); б — с $0,5\%$ (масс.) Bi_2O_3 (партия 9КР 2)

Для улучшения качества микроструктуры проведено легирование партии, содержащей 10% (масс.) ZnO (партия 9КР), оксидом висмута Bi_2O_3 . В работе [3] показано, что в присутствии добавки Bi_2O_3 при $T = 817^\circ C$ происходит образование жидкой фазы. Тонкая пленка легкоплавкой эвтектики располагается

по границам зерен (рис. 3) и создает равновесные условия при рекристаллизации [3].

На рис. 4 представлены результаты фрактографического анализа исследованных образцов. Технологической схеме СТС соответствует мелкозернистая неоднородная микроструктура (см. рис. 4, а). В случае технологической схемы КТС с добавкой Bi_2O_3 получена однородная крупнозернистая микроструктура (см. рис. 4, б). По границам зерен видны слои закристаллизовавшейся жидкой фазы аналогично данным, полученным в работе [3]. Для получения крупнозернистого феррита необходимо замедлить рост зерен на начальной стадии спекания для удаления пористости. Тонкий слой расплава, препятствуя ускоренному росту зерен, обеспечивает их равномерный рост путем более медленного процесса диффузии через жидкую фазу.

Партия, содержащая Bi_2O_3 , имеет высокие, стабильные в температурном интервале значения μ_n , удовлетворяющие требованиям ТУ, тогда как для партии без добавки Bi_2O_3 μ_n находится на нижнем допустимом пределе при комнатной температуре и убывает с повышением температуры (рис. 5). В случае добавки CuO [2] формируется плотная, но мелкозернистая микроструктура. В случае добавки ZnO наблюдается укрупнение размеров зерен, но уменьшается температура Кюри. Следовательно, возрастает температурная зависимость μ_n .

Свойства феррита марки 6000 НМ

Технологическая схема	Условия получения	Содержание Vi_2O_3 , масс %	Свойства при 20 °С		
			μ_n	$\mu_{n\parallel}/\mu_{n\perp}$	$\text{tg}(\delta/\mu_n) \cdot 10^6$ ($f = 100$ кГц, $H = 0,8$ А/м)
СТС	Печь «Гипербола», $T = 1270$ °С	—	5700	1,2	11
		0,03	5770	1,2	10
		0,5	5100	1,2	12
СТС (1270)	Вакуумная печь, $T = 1350$ °С	—	5000	1,2	12
КТС		—	5900	1	13
		0,03	6050	1	11
		0,5	2300	1	21

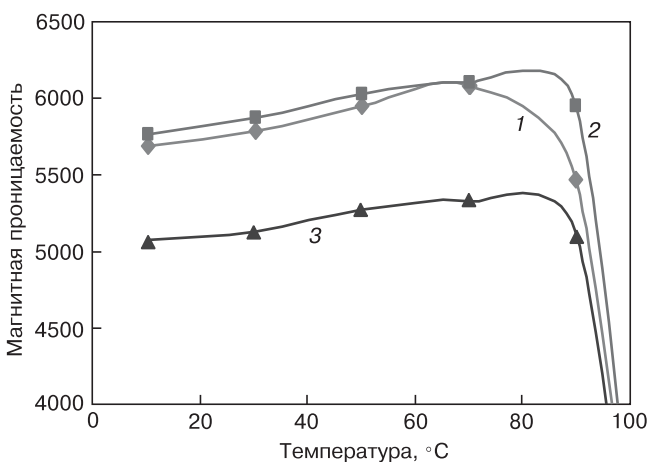


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной проницаемости феррита марки 6000НМ, полученного в печи «Гипербола» при 1270 °С с различными добавками Vi_2O_3 (СТС): 1 — без добавки Vi_2O_3 ; 2, 3 — с добавкой 0,03 и 0,05 % Vi_2O_3 соответственно

Наиболее эффективной является добавка Vi_2O_3 , позволяющая получать требуемые свойства феррита.

В таблице и на рис. 6 представлены сравнительные результаты измерения свойств феррита

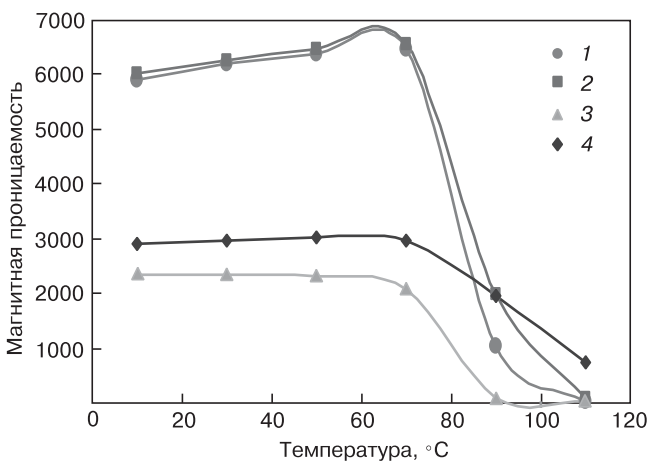


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной проницаемости феррита марки 6000НМ с добавками Vi_2O_3 (КТС), полученного при разных условиях: 1 — вакуумная печь, без Vi_2O_3 ; 2 — вакуумная печь, 1350 °С с 0,03 % Vi_2O_3 ; 3 — вакуумная печь, 1350 °С с 0,5 % Vi_2O_3 ; 4 — печь «Гипербола», 1270 °С с 0,5 % Vi_2O_3

марки 6000НМ с добавками Vi_2O_3 . В случае СТС лучшие результаты достигаются при спекании в печи «Гипербола». Рентгеноспектральный анализ показал, что при содержании не более 0,03 % (масс.) в процессе спекания в печи «Гипербола» Vi_2O_3 полностью удаляется из феррита потоком азота и воздуха, продувающих печь: его нет ни в объеме, ни по границам зерен. Однако, видимо, он успевает активировать спекание перед удалением (рис. 7, см. вторую стр. обложки), что согласуется с литературными

данными (см. рис. 1). Оптимальные результаты получены при содержании Vi_2O_3 0,03 % (масс.). При более высоком содержании Vi_2O_3 не полностью удаляется из феррита на начальной и промежуточной стадиях спекания, тем самым тормозя процессы рекристаллизации и снижая магнитную проницаемость. Отношение $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} = 1,2$, что свидетельствует об анизотропии свойств феррита.

В случае КТС температура спекания должна быть повышена, лучшие результаты достигнуты при спекании в вакуумной печи при $T = 1350$ °С. При этом магнитная проницаемость образцов с 0,03 % Vi_2O_3 при всех исследованных температурах выше, чем в образцах без Vi_2O_3 (рис. 8). Отношение $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} = 1$, что свидетельствует об изотропности свойств феррита.

Рентгеноспектральный и металлографический анализы образцов, содержащих остаточный Vi_2O_3 , показали, что пленка Vi_2O_3 располагается по границам зерен (рис. 9, см. вторую стр. обложки).

Заключение

Проведенное исследование возможности получения Mn—Zn-феррита марки 6000НМ с изотропными свойствами при использовании КТС и добавок Vi_2O_3 показало следующее.

Установлено, что при использовании СТС требуемые свойства ферритов достигаются при спекании в туннельной азотной печи «Гипербола». Добавка Vi_2O_3 при содержании 0,03 % (масс.) позволяет несколько увеличить магнитную проницаемость и улучшить ее температурную стабильность. При этом значения магнитной проницаемости вдоль оси прессования и в перпендикулярном направлении отличаются на 10—20 %.

Обнаружено, что использование КТС позволило получить ферритовый материал с изотропными свойствами. При этом без добавки Vi_2O_3 в печи «Гипербола» получены низкие значения свойств, что объясняется высокой пористостью феррита при низких температурах (рабочая температура в этой печи составляет 1270 °С). Наилучшие свойства до-

стигнуты при содержании Bi_2O_3 0,03 % (масс.). В вакуумной печи при более высокой температуре спекания (1350 °C) получены требуемые значения магнитной проницаемости как без добавок, так и с добавкой 0,03 % (масс.) Bi_2O_3 . Увеличение содержания Bi_2O_3 более 0,03 % (масс.) приводит к резкому снижению свойств, что, очевидно, связано с торможением роста зерен на заключительной стадии спекания из-за полного обволакивания зерен добавкой, а также со снижением подвижности доменных стенок на границах зерен, содержащих оксид висмута.

Библиографический список

1. Анциферов, В. Н. Проблемы порошкового материаловедения / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, В. Г. Костишин, А. И. Сатин. // Части IV, V. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 394 с., 407 с.
2. Костишин, В. Г. Влияние добавок на микроструктуру и свойства марганец–цинкового феррита / В. Г. Костишин, В. Г. Ан-

дреев, И. И. Канева, А. Н. Николаев, Е. И. Лысенко // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Тр. VIII Междунар. конф. – Алматы, 2011. – С. 421–427.

3. Горелик, С. С. Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации / С. С. Горелик, Э. А. Бабич, Л. М. Летюк – М. : Metallurgiya, 1984. – С. 505–509.
4. Дугар–Жабон, К. Д. / К. Д. Дугар–Жабон. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1972. – Т. 8, № 3.
5. Левин, Б. Е. Физико–химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М. : Metallurgiya, 1979. – 471 с.
6. Летюк, Л. М. Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев – Ленинград, Химия 1983. – 256 с.
7. Справочник «Ферриты и магнитодieleктрики» / Под ред. Н. Д. Горбунова, Г. А. Матвеева – М. : Советское радио, 1969. – 165 с.
8. Костишин, В. Г. Исследование возможности получения феррита марки 2000НМ по короткой технологической схеме / В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, И. И. Канева, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 23–27.

Статья поступила в редакцию 21 мая 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 99–103.

The Effect of Additives on the Properties of Bismuth Mn–Zn–ferrite

Irina Ivanovna Kaneva¹ — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor; **Vladimir Grigorievich Kostishin**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Head of Chair «Technology of Materials of Electronics»; **Valerii Georgievich Andreev**² — Dr. Sci. (Eng.), Professor (ilem58@mail.ru); **Aleksei Nikolaevich Nikolaev**¹ — technologist; **Evgeniya Igorevna Volkova**¹ (evg.volkova777@gmail.com)

¹National University of Science and Technology «MISiS»,
4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia

²Kuznetsk Institute of Informatics and Management
Technologies (branch of Penza State University),
57a Mayakovsky Str., Kuznetsk 442600, Russia

Abstract. Ferrite–ceramic materials are widely used in electronics. The most widely used is Mn–Zn–ferrite due to its high permeability. However, Mn–Zn–ferrites obtained by the standard process flow (ITS) have the texture along the pressing axis which significantly reduces their permeability and causes anisotropic properties. The difference in the magnetic permeability along and perpendicular to the pressing axis reaches 10–20 % due to the texture. The texture of the raw blanks is caused by lamellar ferrite particles [1] and the orientation of the [111] crystallographic axes along the compression axis. During sintering the degree of texture increases due to the preferential growth of pressing–oriented particles at the expense of non–oriented ones. As a result, an easy magnetization axis formed in the sintered ferrite which coincides with the compression axis. Most sizes of ferrite products are manufactured in such a way that the magnetic field lines in their operation do not coincide with the compression axis (ring, P–and R–core), which significantly reduces their operating parameters. To reduce the texture in this study we used a short process flow diagram including only one heat treatment i.e. sintering of the blanks pressed directly from the mixture of the raw ferrite oxide particles that are oriented but slightly when pressed. We show that isotropic Mn–Zn–ferrite with the desired magnetic properties at CCC can be obtained using bismuth oxide additives and a complex composition of binder during compaction instead conventionally used polyvinyl alcohol.

Keywords: Mn–Zn–ferrite, bismuth oxide, magnetic properties, textures.

References

1. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Dubrov A. N., Gonchar A. V., Kostishin V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya* [Problems Powder Materials]. Pt. IV, V. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 394 p., 407 p. (In Russ.)
2. Kostishin V. G., Andreev V. G., Kaneva I. I., Nikolaev A. N., Lysenko E. I. Vliyanie dobavok na mikrostrukturu i svoystva marganets–tsinkovogo ferrita [Effect of additives on the microstructure and properties of manganese–zinc ferrite]. *Perspektivnye tekhnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov. Tr. VIII Mezhdunar. konf.* Almaty, 2011. pp. 421–427. (In Russ.)
3. Gorelik S. S., Babich E. A., Letyuk L. M. *Formirovanie mikrostruktury i svoystv ferritov v protsesse rekriztillizatsii* [Formation of the microstructure and properties of iron in the process of recrystallization]. Moscow: Metallurgiya, 1984. pp. 505–509. (In Russ.)
4. Dugar–Zhabon K. D. *Izv. AN SSSR. Neorganich. materialy = Inorganic Materials*. 1972, vol. 8, no. 3. (In Russ.)
5. Levin B. E., Tret'yakov Yu. D., Letyuk L. M. *Fiziko–khimicheskie osnovy polucheniya, svoystva i primeneniya ferritov* [Physico–chemical bases of reception, properties and applications of ferrites]. Moscow: Metallurgiya, 1979. 471 p. (In Russ.)
6. Letyuk L. M., Zhuravlev G. I. *Khimiya i tekhnologiya ferritov* [Chemistry and technology of ferrites]. Leningrad: Khimiya, 1983. 256 p. (In Russ.)
7. *Spravochnik «Ferrity i magnitodielektriki»* [Handbook «Ferrite and Magnetodielectrics»] / Ed. N. D. Gorbunova, G. A. Matveeva. Moscow: Sovetskoe radio, 1969. 165 p. (In Russ.)
8. Kostishin V. G., Andreev V. G., Kaneva I. I., Nikolaev A. N., Volkova E. I. Research Opportunities Ferrite 2000NM the Short Process Flow. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2013, no. 1, pp. 23–27. (In Russ.)

Received May 21, 2013