МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.318.1:548.53

УПРАВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ФЕРРИТОВ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА

© *2011 г.* И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев*, А. Н. Николаев*, Е. В. Луканина, Д. Н. Читанов

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

****Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал) Пензенского государственного университета***

Исследовано влияние двухстадийного синтеза на микроструктуру и свойства ферритов различного назначения. Показано, что мелкодисперсный компонент, вводимый на второй стадии (при измельчении), эффективно тормозит рост зерен, способствуя получению плотных, однородных, мелкозернистых ферритовых материалов. При этом существенно повышаются начальная магнитная проницаемость, механическая прочность и их воспроизводимость, а магнитные потери уменьшаются. Изменение режимов спекания позволяет получать крупнозернистые однородные материалы.
Ниже рассмотрено влияние двухстадийного синтеза на микроструктуру и свойства никель–цинковых и магний–цинковых феррошпинелей.

Ключевые слова: двухстадийный синтез, микроструктура, мелкодисперсные компоненты, ферритовые материалы, магнитные потери.

Введение

Низкочастотные никель–цинковые и магний–цинковые ферриты находят широкое применение в различных областях магнитоэлектроники. Требования к свойствам этих ферритов постоянно ужесточаются, усилия технологов направлены прежде всего на повышение магнитной проницаемости и уменьшение уровня потерь [1], а также на уменьшение габаритов изделий и повышение их стабильности и надежности.

Магнитные и механические свойства ферритов являются структурно–чувствительными [2]. В настоящее время для управления параметрами микроструктуры керамических материалов широко используют метод добавок. Однако воздействие одной и той же добавки на ферриты различного химического состава трудно предсказать. В работе [3] описан метод двухстадийного синтеза **(ДС)**, являющийся фактически разновидностью метода добавок. При ДС один из компонентов феррита вводится в 2 приема (бóльшая часть при смешении, меньшая часть при измельчении; это так называемая дошихтовка). При этом вторая часть компонента, вводимая при измельчении, играет роль добавки, расположенной по границам зерен и препятствующей их росту до момента своего растворения. Преимущество перед методом добавок состоит в том, что в феррит вводится не чужеродный элемент, а один из компонентов. При этом на формирование микроструктуры могут оказывать влияние три механизма:

– барьерный;

– диффузионный, основанный на эффекте Френкеля—Киркендала;

– объемный, основанный на разности удельных объемов ферритовой матрицы и компонента, вводимого на второй стадии.

Ниже приведены результаты исследования влияния ДС на микроструктуру и свойства ферритов.

Образцы и методы исследования

Исследования проводили на образцах никель–цинкового феррита марки 100НН и магний–цинкового феррита марки 600НН, полученных по стандартной керамической технологии **(СКТ)** и методом ДС.

Начальную магнитную проницаемость вычисляли по величине индуктивности обмотки, содержащей кольцеобразный сердечник исследуемого феррита. Объем выборки для измерений, определяемый согласно ГОСТу 25360–82, составлял не менее 10 ед. из каждой партии [4].

Измерения проводили на измерителе индуктивности ЭМ18–2, 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.

Микроструктуру образцов изучали на оптическом микроскопе «Эпивал» с фотонасадкой ФН–II и сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 1000. Прочность на изгиб измеряли на установке МИП–10 по схеме чистого изгиба [4]. Точность измерений составляла 3 % с доверительной вероятностью 0,97.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, пористость оценивали с помощью Квантимета–720.

Размер частиц оксидов определяли методом электронной микроскопии, удельный объем и его изменение при двухстадийном введении одного из компонентов рассчитывали по методике, описанной в работе [5]. Оптимальное количество оксида, необходимое для эффективной работы барьерного механизма, рассчитывали при допущении, что частицы как феррита, так и оксида имеют шарообразную форму. При этом поверхность частиц феррита должна быть равномерно покрыта частицами дошихтуемого компонента.

Фрактографический анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Stereoscan 150 [6].

Результаты и их обсуждение

Никель–цинковый феррит марки 100НН. Никель–цинковые ферриты, в том числе и марки 100НН, применяют в разнообразной аппаратуре, работающей в слабых полях в диапазоне частот до нескольких мегагерц. Для ряда применений, кроме требований к магнитным свойствам, добавляются повышенные требования к механической прочности.

Ниже проведено сравнение микроструктуры, магнитных и механических свойств образцов Ni—Zn–феррита, полученных по СКТ и методом ДС. Формула феррита — $Ni_{0,463}Zn_{0,404}Cu_{0,119}Co_{0,04}Fe_{1,973}O_4$.

Данные для оксидов, входящих в состав этого феррита, позволяющие оценить вклад каждого из трех механизмов в уплотнение материала при получении его методом ДС, представлены в табл. 1. При ДС наибольшего эффекта уплотнения следует ожидать при дошихтовке тем компонентом, который является наиболее дисперсным и термически стабильным, скорость диффузии которого в феррит больше, чем из феррита в этот оксид, и удельный объем которого меньше удельного объема феррита.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показал, что при ДС возможна реализация барьерного механизма при дошихтовке любым из компонентов. Вклад объемного механизма в уплотнение феррита может быть значительным при дошихтовке оксидом NiO.

Растворение оксида железа в феррите должно приводить к отрицательному результату — уменьшению объема, тогда как «выдавливания вакансий» и уплотнения можно ожидать лишь в случае увеличения объема [3].

На рис. 1 представлена микроструктура и распределение зерен по размерам образца, полученного по СКТ. Низкая плотность d_c, наличие внутризеренной пористости, разнозернистость являются характерными признаками вторичной рекристаллизации. Основная причина развития процесса вторичной рекристаллизации — неоднородное распределение и растворение частиц второй фазы [3]; в ферритах роль второй фазы играют поры. Такой микроструктуре соответствует низкая прочность на изгиб ($\sigma_и$ = = 50 МПа), причем наблюдается значительный разброс результатов измерений (10—70 МПа). Магнитные свойства находятся вблизи нижних допустимых пределов.

На рис. 2 показана микроструктура образцов, полученных ДС. Существенное различие в микроструктуре этих образцов подтверждает вывод о том,

Таблица 1

Характеристики оксидов — компонентов феррита марки 100НН

Оксид	Размер частиц, мкм	Удельный объем, $см^3$/моль	Изменение удельного объема, %	Оптимальное количество оксида, %
NiO	0,06	11	2,5	7,5
ZnO	0,1	14,3	0,05	1,8
Fe_2O_3	0,1	30,4	–0,3	0,5
Феррит	0,46	44,3	—	—

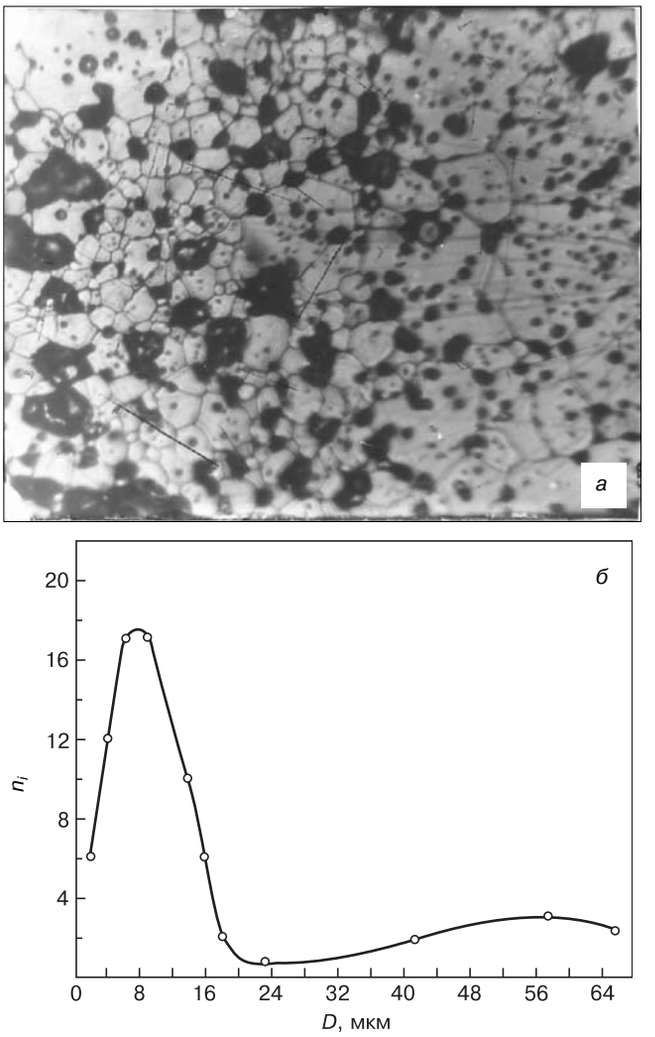

Рис. 1. Микроструктура (×700) (*а*) и распределение зерен по размерам (*б*) феррита марки 100НН (СКТ):
D_{min} = 3 мкм, D_{max} = 60 мкм; $K_{разн}$ = 40; d_c = 90 %;
$\sigma_и$ = 50 МПа

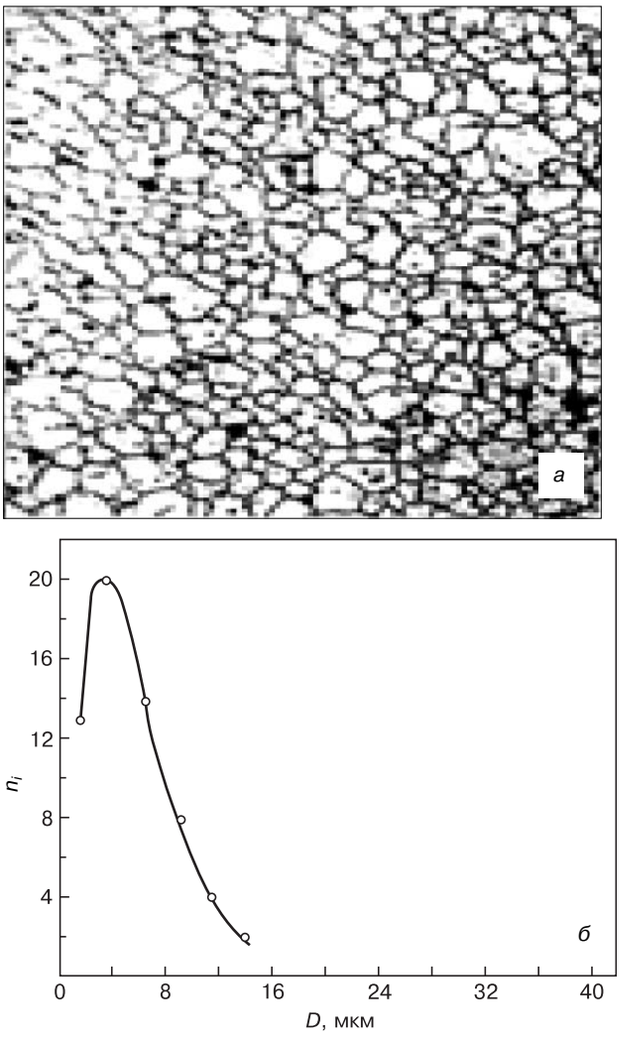

Рис. 2. Микроструктура (×700) и распределение зерен по размерам феррита марки 100НН (ДС с дошихтовкой ZnO).
D_{min} = 3 мкм, D_{max} = 15 мкм; $K_{разн}$ = 5; d_c = 95 %;
$\sigma_и$ = 90 МПа

что ДС — эффективный способ управления процессами рекристаллизации [3]. Магнитные и механические свойства этих образцов также резко различны (табл. 2).

При ДС с дошихтовкой Fe_2O_3 получен ферритовый материал с однородной мелкозернистой микроструктурой, что свидетельствует о реализации барьерного механизма. Однако плотность и прочность феррита ($\sigma_н$ = 40 МПа) низкие, наблюдаются крупные взаимосвязанные поры. Этот результат, который может быть объяснен отрицательным действием объемного механизма и эффектом Френкеля—Киркендала, позволил убедиться в правильности модельного представления о ДС [3].

Таблица 2

Свойства образцов феррита марки 100НН, полученных различными способами

Способ получения	Плотность, %	Размер зерна, мкм	Начальная магнитная проницаемость, Гс/Э	Магнитная индукция		Прочность на изгиб, МПа
				Н = 10 Э	Н = 50 Э	
СКТ	90	15	60—90	3500	4050	50
ДС (Fe_20_3)	72	8	30—40	2000	3700	40
ДС (NiO)	95	80	95—110	3900	4500	90
ДС(ZnO)	95	9	90—95	3600	4400	90
ДС (ZnO+ ПИВ)	97	9	90—95	4070	4540	120
Требования ОСТ	—	—	100 ± 20	3400	4100	—

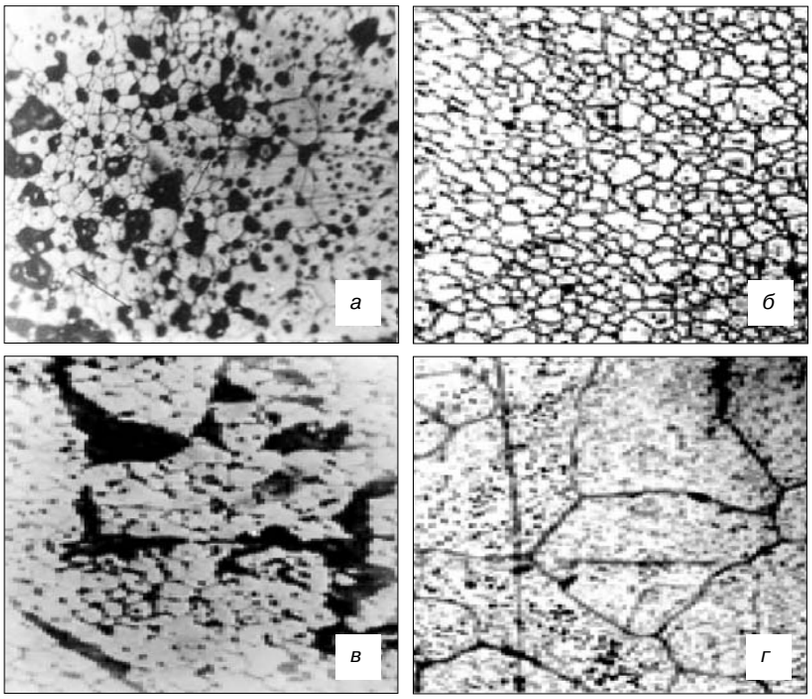

Рис. 3. Микроструктура феррита марки 100НН (×500):
а — СКТ; *б* — ДС с дошихтовкой ZnO; *в* — ДС с дошихтовкой Fe_2O_3; *г* — ДС с дошихтовкой NiO

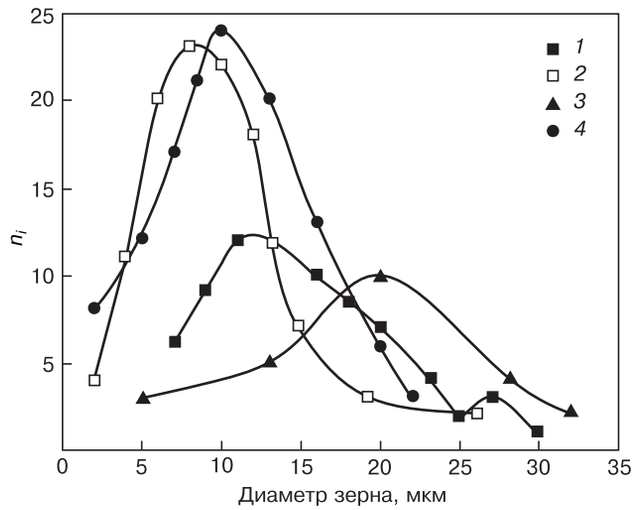

Рис. 4. Распределение зерен по размерам образцов, приготовленных по СКТ (*1*) и методом ДС (*2*—*4*):
1 — СКТ; *2* — ДС с дошихтовкой Fe_2O_3; *3* — ДС с дошихтовкой NiO; *4* — ДС с дошихтовкой ZnO

При двухстадийном введении оксида никеля наблюдается высокий эффект уплотнения и изменения параметров микроструктуры, что обеспечило повышение начальной магнитной проницаемости $\mu_н$ и магнитной индукции *B*. Наличие крупнозернистой микроструктуры (средний размер зерна $\bar{D}$ = = 80 мкм) при стандартном режиме спекания можно объяснить интенсивным ростом зерен после прекращения действия барьерного механизма вследствие быстрого растворения мелкодисперсных частиц NiO (а не медленным их растворением, что обеспечило бы высокую эффективность барьерного механизма). Интенсивный рост зерен начинается уже при температуре T = 1000 °С. Прочность таких образцов составила 90 МПа.

Распределение зерен по размерам образцов, приготовленных по СКТ и методом ДС, показано на рис. 3.

Оптимальную микроструктуру с точки зрения прочностных характеристик имеет образец, соответствующий дошихтовке оксидом цинка [7, 8]. Прочность на изгиб в этом случае составляет $\sigma_и$ = 90 МПа, причем результаты измерений имеют малый разброс значений, что объясняется высокой плотностью, малым размером зерна и однородностью микроструктуры (рис. 4).

Положительный эффект, достигнутый при использовании ДС с дошихтовкой ZnO, объясняется действием барьерного механизма: мелкодисперсные частицы ZnO (0,1 мкм), располагаясь по границам зерен феррита (1 мкм), препятствуют их росту до момента своего растворения (рис. 5). На приведенных микрофотографиях отчетливо видны мелкодисперсные частицы ZnO, препятствующие росту зерен феррита.

На рис. 6 показана динамика изменения характера микроструктуры исследованного феррита. При

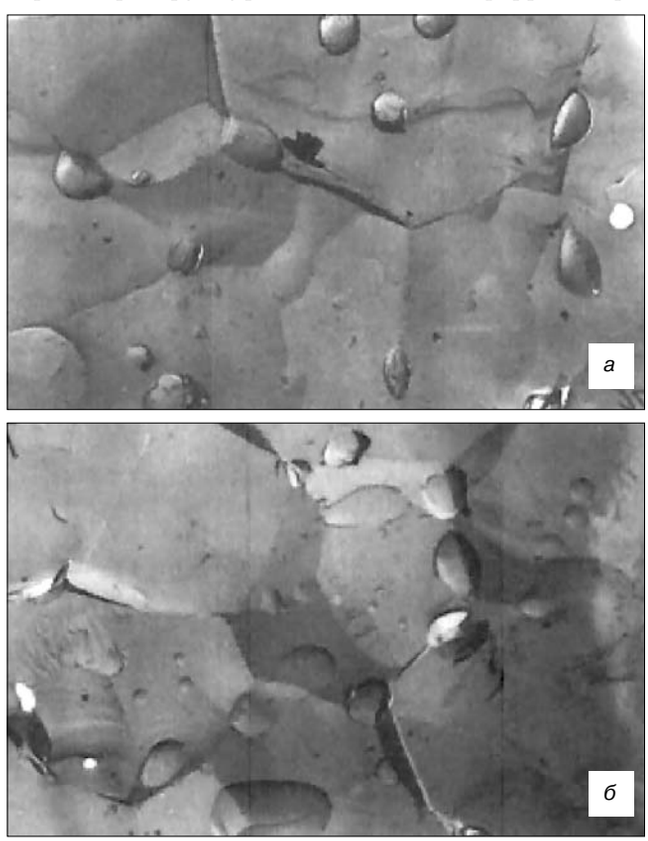

Рис. 5. Микрофотографии ферритов, полученных методом ДС с дошихтовкой ZnO:
а — × 10000, $d_с$ = 95 %, $\sigma_и$ = 73 МПа, T = 1140 °С, t = 6 ч;
б — × 9000, $d_с$ = 97 %, $\sigma_и$ = 114 МПа, T = 1140 °С, t = 6 ч + ПИВ (1030–6).

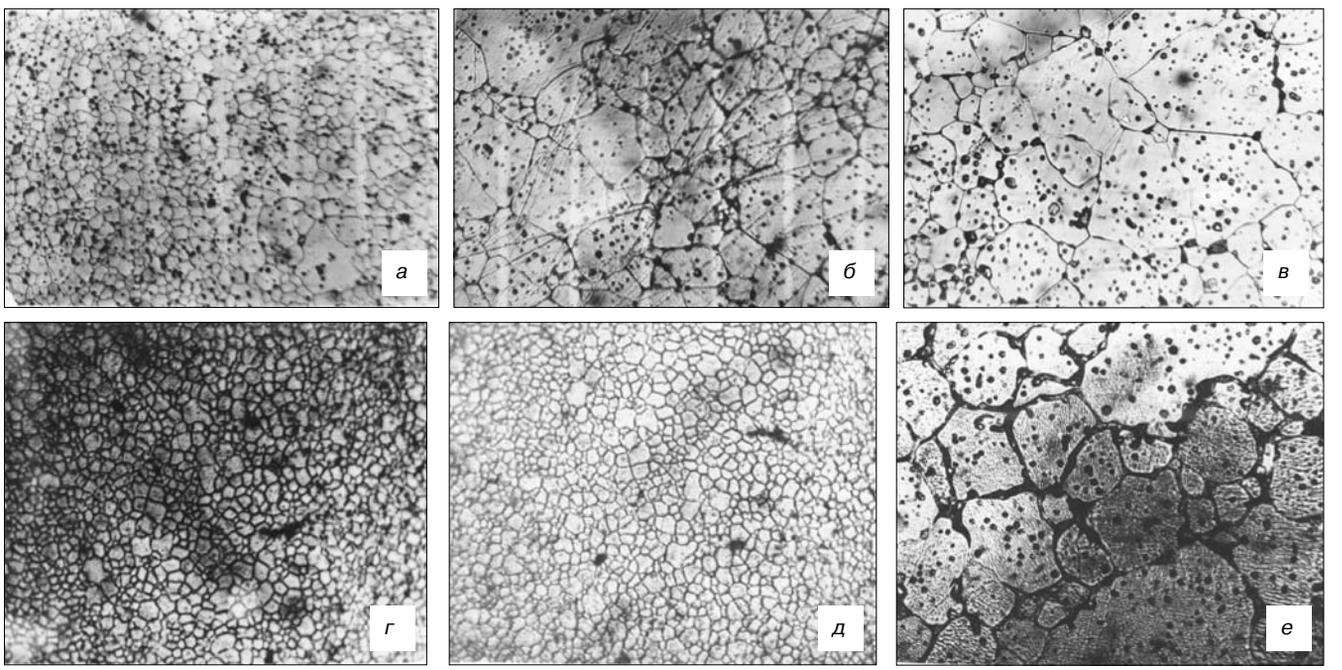

Рис. 6. Микроструктура феррита 100НН, полученного при СКТ (*а—в*) и ДС с дошихтовкой ZnO (*г—е*) при различных температурах: *а—в* — Q = 48 ккал/моль; *г—е* — Q = 108 ккал/моль; (*а*, *г* — *T* = 1100 °С, *t* = 2 ч; *б*, *д* — 1150 °С, 1 ч; *в*, *е* — 1200 °С, 1 ч)

использовании СКТ аномально крупные зерна с внутризеренной пористостью, характерные для развития процесса вторичной рекристаллизации, появляются при $T = 1150$ °С. При $T = 1200$ °С микроструктура огрублена, неоднородна. Энергия активации роста зерен в интервале температур 1100—1150 °С мала и составляет $Q = 48$ ккал/моль, что согласуется с литературными данными [9].

Динамика изменения характера микроструктуры при дошихтовке ZnO совсем иная. Очевидно, что до $T = 1150$ °С рост зерен заторможен, наблюдается однородная мелкозернистая микроструктура. При $T \geq 1150$ °С происходит растворение мелкодисперсной ZnO, при этом наблюдается равномерный рост зерен, характерный для собирательной рекристаллизации. Энергия активации роста зерен в интервале 1100—1150 °С составляет $Q = 108$ ккал/моль, т. е. более чем в 2 раза превышает Q для СКТ, что является прямым доказательством действия барьерного механизма. При дошихтовке NiO действие барьерного механизма прекращается на 100 °С раньше, чем при дошихтовке ZnO, что приводит к формированию при стандартном режиме спекания крупнозернистой микроструктуры.

В работе [10] показано, что прочность керамики зависит от размера зерна и пористости:

$$\sigma = kD^{-a} \cdot \exp(-bP),$$

где D — средний размер зерна; P — пористость; k, a, b — экспериментально определяемые постоянные.

Образцы, полученные ДС при дошихтовке ZnO и NiO, имеют резкое различие в размерах зерен, однако прочность их одинакова. Это может быть объяснено тем, что при одинаковом значении плотности характер распределения пор и их размеры существенно различаются. Так, при дошихтовке ZnO пористость межзеренная, а при дошихтовке NiO — мелкодисперсная внутризеренная (рис. 7). Согласно данным работы [10], мелкодисперсные включения (в рассматриваемом случае поры играют роль включений) могут значительно повысить прочность керамики.

Для дальнейшего повышения плотности при ДС с дошихтовкой ZnO использовали ступенчатый нагрев под спекание с промежуточной изотермической выдержкой **(ПИВ)** при $T = 1030$ °С в течение 6 ч, когда процесс рекристаллизации еще заторможен. При использовании ПИВ при нагреве керамических

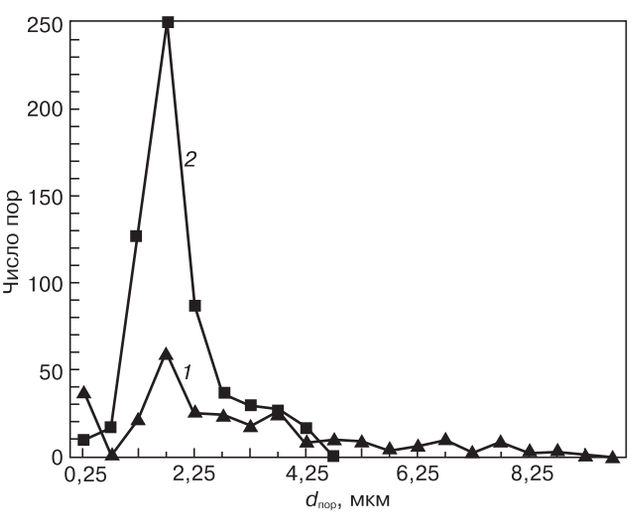

Рис. 7. Распределение пор по размерам: *1* — СКТ, $P = 10$ %, $d_{пор} = 0{,}25 \div 10$ мкм; *2* — ДС с дошихтовкой NiO, $P = 5$ %, $d_{пор} = 0{,}25 \div 5$ мкм

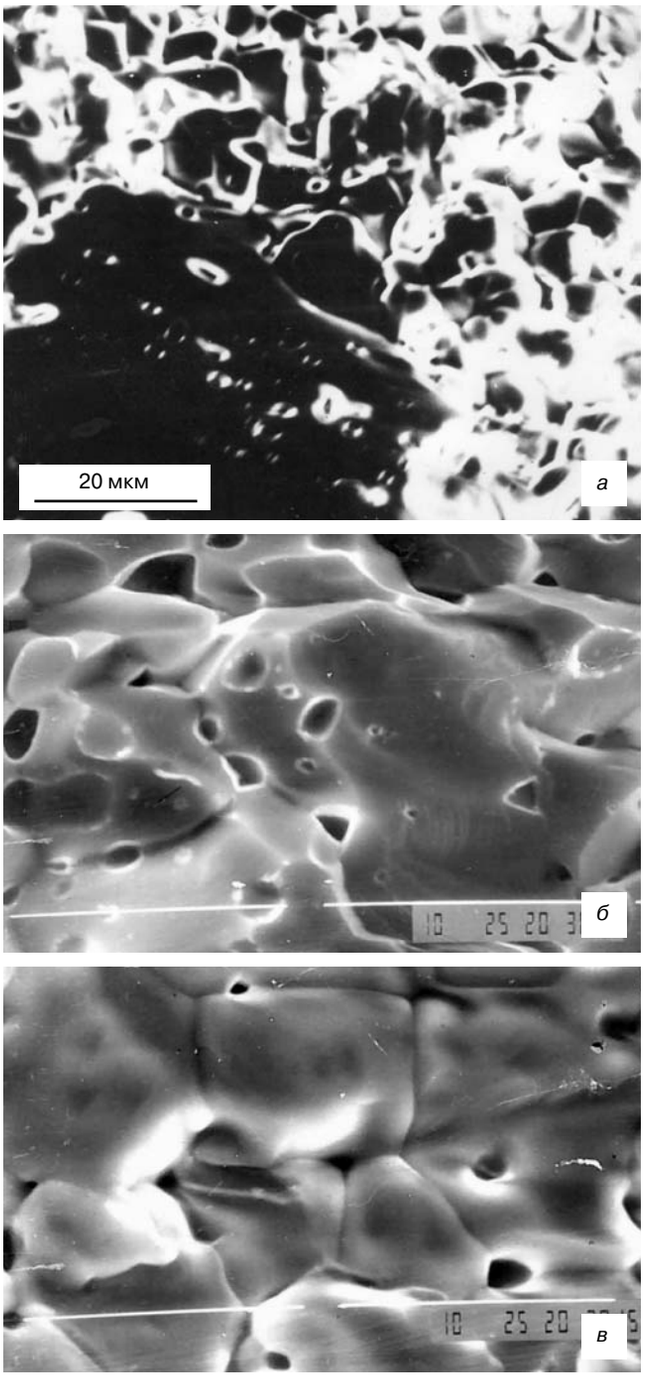

Рис. 8. Фрактограммы образцов феррита марки 100НН:
а — СКТ; *б* — ДС с дошихтовкой ZnO; *в* — ДС с дошихтовкой ZnO + ПИВ

материалов под спекание происходит выведение пористости через развитую сеть границ зерен, огранение зерен, более однородное распределение пор и примесей по границам зерен. Такой технологический прием привел к дополнительному повышению однородности микроструктуры, плотности (d_c = 97 %) и прочности ($\sigma_и$ = 120 МПа).

Применение вместо СКТ ДС с дошихтовкой ZnO привело к получению плотной однородной мелкозернистой микроструктуры, что позволило в 1,5 раза, а при использовании ПИВ в 2,5 раза повысить механическую прочность Ni—Zn–феррита.

Для изучения связи характера разрушения со структурой материала использовали фрактографический анализ [6]. Сопоставление данных фрактографического исследования и данных механических испытаний показало, что более низкая прочность свойственна образцам, разрушающимся по границам зерен.

Так, скол исходного образца (СКТ) проходит по границам мелких зерен и через крупные зерна. Разрушение носит вязкий характер. На сколах крупных зерен видны внутризеренные поры (рис. 8, *а*). При ДС с дошихтовкой ZnO количество участков с разрушениями по границам зерен незначительно, что связано с высокой плотностью материала. Фасетки хрупкого скола идут по нескольким зернам (рис. 8, *б*). При дошихтовке NiO наблюдается низкая межзеренная пористость. Излом проходит по зернам. Видны характерные фасетки хрупкого скола. Доля зернограничных разрушений очень незначительна (рис. 9, *а*). При ДС с дошихтовкой Fe_2O_3 обнаружена значительная доля зернограничных разрушений, что связано с высокой пористостью материала. Зернограничные разрушения имеют минимальное значение энергоемкости, сопровождающееся минимальным расходом энергии деформации. На площади сколов видны поры (рис. 9, *б*).

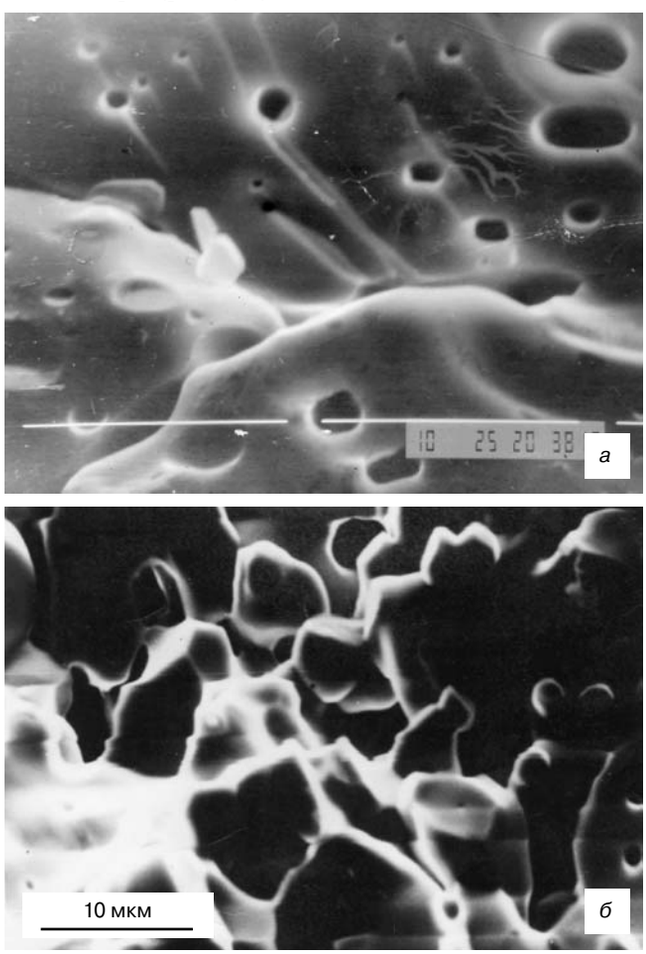

Рис. 9. Фрактограммы образцов феррита марки 100НН:
а — ДС с дошихтовкой NiO; *б* — ДС с дошихтовкой Fe_2O_3

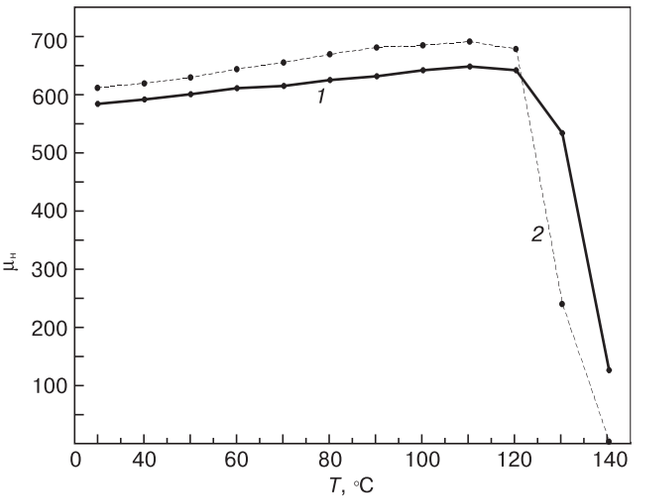

Рис. 10. Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости Mg—Zn–феррита марки 600НН, полученного по СКТ (*1*) и методом ДС (*2*)

Таблица 3

Свойства образцов Mg—Zn–феррита, полученных различными методами

Технологическая схема	$\mu_н$ (20 °С), ГС/Э	$tg(\delta(\mu/\mu_н)) \cdot 10^6$ (20 °С)	
		H = 0,8 А/м	H = 8 А/м
СКТ	582—609	25	78
ДС	698—704	19	62
ТУ	600^{+200}_{-100}	22	75

Магний–цинковый феррит марки 600 НН. Никель–цинковые ферриты постепенно вытесняются близкими им по свойствам магний–цинковыми, являющимися более дешевыми и экологически безопасными [11].

В табл. 3 приведены свойства образцов Mg—Zn–феррита, полученных по СКТ и методом ДС. При использовании СКТ магнитная проницаемость μ удовлетворяет требованиям технических условий, однако наблюдается значительный разброс значений μ, а значения потерь $\delta(\mu/\mu_н)$ превышают допустимые для этой марки феррита. При использовании ДС потери снижаются, магнитная проницаемость и ее воспроизводимость существенно повышаются.

На рис. 10 представлена температурная зависимость магнитной проницаемости исследуемых образцов. Характер зависимости образцов, полученных по различным технологическим схемам, практически одинаков. Результаты исследований могут быть объяснены формированием при ДС более однородной микроструктуры.

Заключение

Подтверждено, что использование ДС взамен СКТ является эффективным способом управления параметрами микроструктуры и свойствами керамических материалов.

Показано, что для образцов феррита марки 100НН, полученных методом ДС с дошихтовкой оксидами никеля и цинка, наблюдается уплотнение материала вследствие суммарного действия барьерного и объемного механизмов, что приводит к формированию плотной и однородной микроструктуры с повышенной прочностью; а при дошихтовке Fe_2O_3 создан материал с крупной пористостью, низкими значениями плотности и прочности, при этом начальная магнитная проницаемость резко уменьшается. Этот результат может быть объяснен отрицательным действием объемного и диффузионного механизмов.

Установлено, что применение вместо стандартной технологии ДС с дошихтовкой ZnO позволило в 1,5 раза, а при использовании ступенчатого нагрева в 2,5 раза повысить механическую прочность Ni—Zn–феррита. При этом магнитные параметры удовлетворяют требованиям технических условий, а повторяемость как механических, так и магнитных свойств существенно увеличивается.

Использование ДС для Mg—Zn–феррита марки 600НН также привело к повышению однородности микроструктуры, повышению начальной магнитной проницаемости и ее воспроизводимости.

Библиографический список

1. **Анциферов, В. Н.** Проблемы порошкового материаловедения / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, В. Г. Костишин, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, А. И. Сатин —Екатеринбург, : УрО РАН, 2004. – Ч. IV.— 395 с.

2. **Горелик, С. С.** Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина – М. : МИСиС, 2005. – 432 с.

3. **Горелик, С. С.** Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации / С. С. Горелик, Э. А. Бабич, Л. М. Летюк – М. : Металлургия, 1984. – 110 с.

4. **Биктяков, Р. М.** Стабильность свойств ферритов (Анализ физических свойств при внешних воздействиях, прогнозирование. Элементы проектирования) / Р. М. Биктяков, Д. В. Гаскаров, Ю. С. Звороно, В. А. Злобин, В. А. Щелкотунов – М : Советское радио, 1974.

5. **Канева, И. И.** Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники / И. И. Канева, Д. Г. Крутогин, Л. М. Летюк – М. : МИСиС, 2005. – 156 с.

6. Фрактография и атлас фрактограмм / Под ред. М. Л. Бернштейна – М. : Металлургия, 1982.

7. **Gonchar, A. V.** The effect of intraphase inhomogeneity on the formation of ferrite microstructure and the mechanical properties of ferrites / A. V. Gonchar, M. V. Taravko, I. I. Kaneva, S. V. Katynkina, L. M. Letyuk // Proc. Internat. Conf. «Deformation and fracture in structural PM materials. – Kosice (Slovak Rep.), 1996. – V. 1. – P. 381—383.

8. **Канева, И. И.** А. с. 1438094. Способ изготовления никель–цинковых ферритов / И. И. Канева // Госкомитет по делам изобретений и открытий. 1988.

9. **Горелик, С. С.** / С. С. Горелик, Б. Е. Левин, Н. А. Назарчик // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1970. – № 1. – С. 132—135.

10. **Knudsen, F. P.** Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain sire / F. P. Knudsen // J. Amer. Ceramic Soc. – 1959. – V. 42, N 8. – P. 22—34.

11. **Bernier, J. C.** Chemical processing for electronic ceramics: a challenge / J. C. Bernier // Mater. Sci. and Eng. A. – 1989. – V. 106.