

М.А. Зиновик, проф., д-р хим. наук, Е.В. Зиновик, доц., канд. хим. наук
Кировоградский национальный технический университет

Условия образования и эволюции вторичной микроструктуры в ферритах системы Mg-Mn-Zn- Ca-Fe-O

С помощью микроструктурного анализа исследованы условия образования, эволюции и исчезновения вторичной микроструктуры. Установлено, что она образуется в окисленных образцах при 823-1223 К в процессе охлаждения на воздухе от температуры обжига или в результате отжига закаленных образцов на воздухе и при 773-1223 – в вакууме. Вторичная микроструктура обратима: повторный высокотемпературный обжиг приводит к её исчезновению. При отжиге в области температур 773-823 К формируется точечная микроструктура, которая при повышении температуры эволюционирует в линии, а последние в сетчатую структуру.

феррит, первичная и вторичная микроструктуры, обжиг, закалка, отжиг, микрошлифы, микрофотографии

При высокотемпературном обжиге образцов формируется первичная микроструктура в виде поликристаллов. Она легко выявляется с помощью оптического микроскопа на микрошлифах, подвергнутых химическому травлению [1]. Повторные термообработки спеченных образцов не приводят к её исчезновению, поэтому первичная микроструктура является необратимой.

Вторичная микроструктура* формируется внутри кристаллитов и выявляется под микроскопом в виде фигур травления. В зависимости от режимов термообработки вторичная микроструктура может изменяться по форме и размерам или вовсе исчезать. Поэтому, в отличие от первичной, она является обратимой. Такая особенность вторичной микроструктуры позволяет изменять электромагнитные параметры в широких пределах и доводить бракованные изделия до годных. В частности, в производстве элементов памяти для переключающих и логических устройств таким путем достигнуто значительное снижение брака [3].

Вторичная микроструктура изучалась в работах [2, 3] в связи с поиском технологии, позволяющей повысить выход годных изделий (элементов).

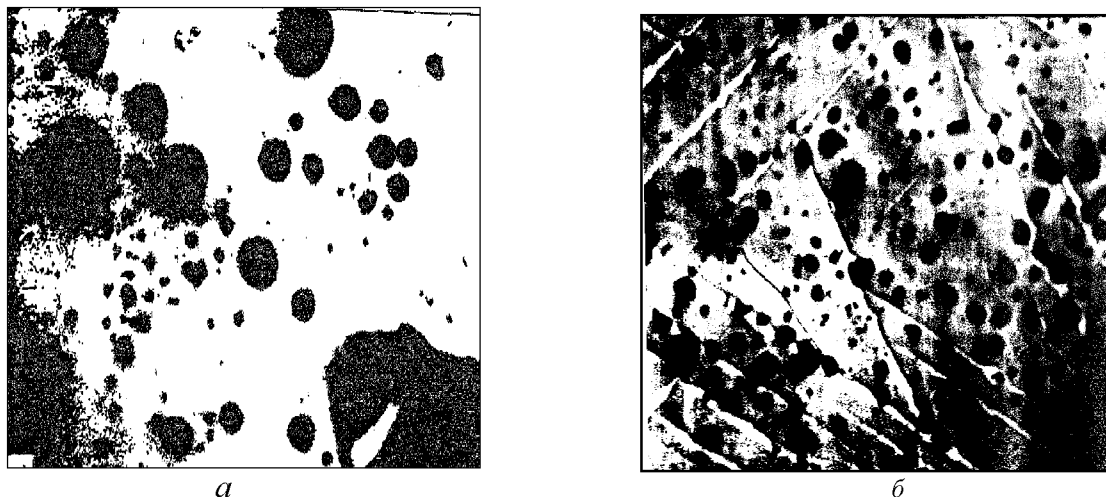
Несмотря на важное прикладное значение такой микроструктуры системных исследований условий её образования не проводилось. Восполнение этого пробела – цель настоящей работы.

Объектом исследования являлись элементы памяти (образцы торроидальной формы с размерами 3,1×1,5×1,4 мм) стандартизированной марки 0,16 Вт состава $(\text{MgFe}_2\text{O}_4)_{0,203}(\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0,299}(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{0,252}(\text{CaFe}_2\text{O}_4)_{0,068}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4)_{0,178}$ (1), которые используются в промышленности и сельском хозяйстве при создании автоматизированных систем управления различными процессами.

* Впервые вторичная микроструктура в ферритах обнаружена Зиновиком М.А. [2].

Подготовка образцов и методы исследования не отличались от описанных в работе [3].

Результаты исследований и их обсуждение. Исследование полированных шлифов экспериментальных образцов, прошедших различные термообработки, не показало каких-либо особенностей микроструктуры. Во всех случаях под микроскопом наблюдалось белое поле феррита, покрытое черными пятнами (порами) (рис. 1, *а*).



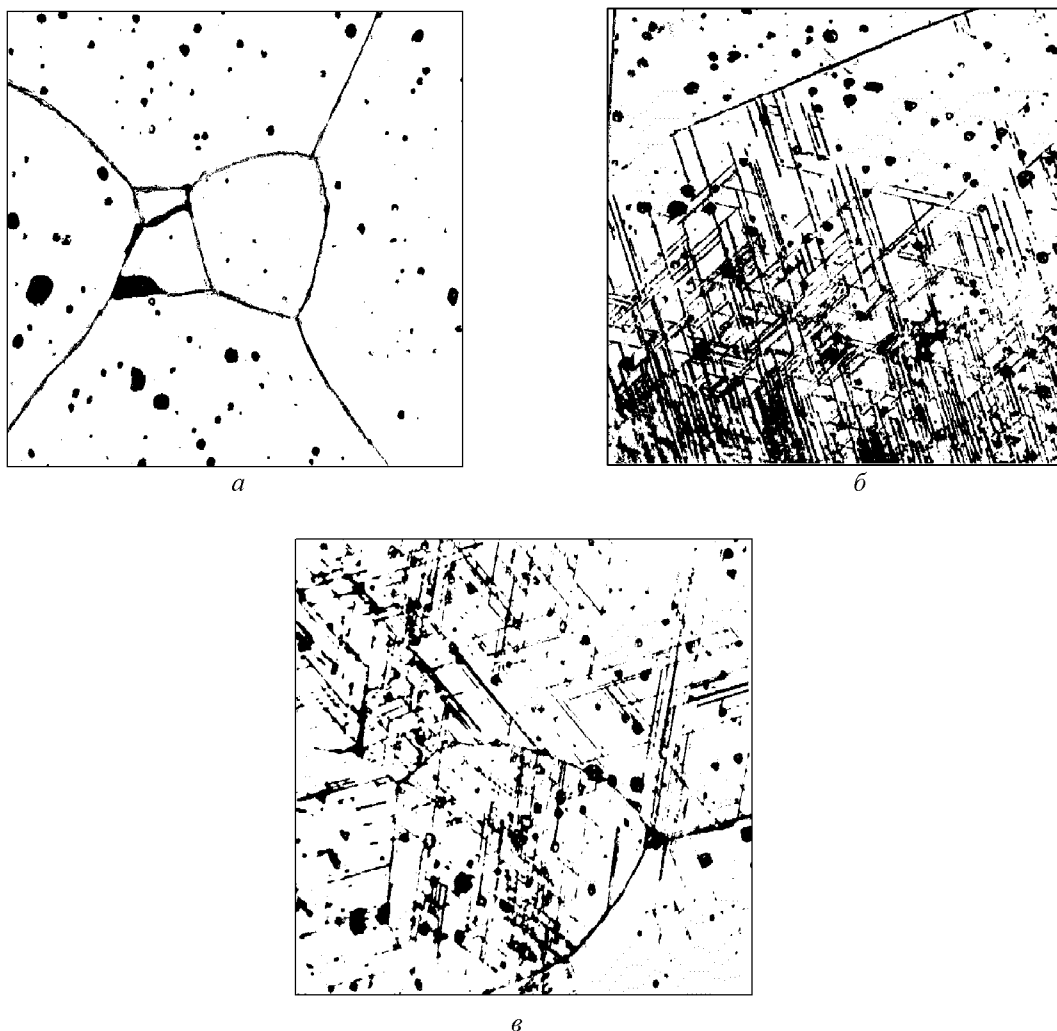
а – однофазный образец состава (1); *б* – двухфазный (шпинель+ M_2O_3 ($M= Fe+Mn$)) образец состава $MnFe_2O_4$

Рисунок 1– Микроструктура полированных образцов до травления кислотой

Все образцы были однофазными. Дополнительная фаза, которая предположительно могла образоваться вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} и распада $Mn^{2+}Fe_2O_4$, $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$, легко была бы обнаружена. Это подтверждает рис. 1, *б*, на котором хорошо видна вторая фаза M_2O_3 ($M= Fe+Mn$) в виде белых иглоподобных образований, возникающих при окислении и распаде феррита марганца в процессе медленного охлаждения на воздухе. Гомогенность образцов состава (1) подтверждается также и рентгенофазовым анализом [4]. В то же время магнитные свойства образцов в зависимости от условий термообработки изменяются в широких пределах [5]. Причиной этого является образование вторичной микроструктуры различного характера, которая выявляется на микрошлифах путем травления 5%-м водным раствором плавиковой кислоты (рис.2 – 4). В работе [6] показано, что окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ в феррите состава (1) протекает во время охлаждения при сохранении однофазного состояния и сопровождается формированием дефектной шпинели с катионными вакансиями типа $M_3O_{4+\gamma}$. Вторичная микроструктура представляет собой участки шпинели с такой дефектностью, которые, по сравнению с матрицей феррита, естественно легче поддаются травлению кислотой.

Для образцов, закаленных в интервале 1273 К – температура обжига, а также медленно охлажденных до комнатной температуры в вакууме, характерна обычная первичная микроструктура с четко выраженными границами поликристаллов (рис. 2, *а*). Величина их находится в пределах 0,02 – 0,15 мм. Образцы же, закаленные при температурах, меньших 1273 К, показали после травления «сетку», которая возникает на поверхности (рис.2, *б*), а при дальнейшем охлаждении на воздухе распространяется во всем объеме образцов (рис. 2, *в*). Магнитные свойства при этом резко ухудшаются [5]. Следовательно, образование вторичной микроструктуры связано с окислением образцов.

Низкотемпературный отжиг при 673 К в течение 20 часов на воздухе и в вакууме не изменил исходную микроструктуру образцов независимо от температуры их закалки и способа охлаждения после высокотемпературного обжига. Магнитные свойства закаленных элементов при этом несколько повысились за счёт снятия возникших при закалке механических напряжений [3].



a – закалка от 1273К; *б* – закалка от 1223 К; *в*– охлаждение на воздухе с печью до комнатной температуры

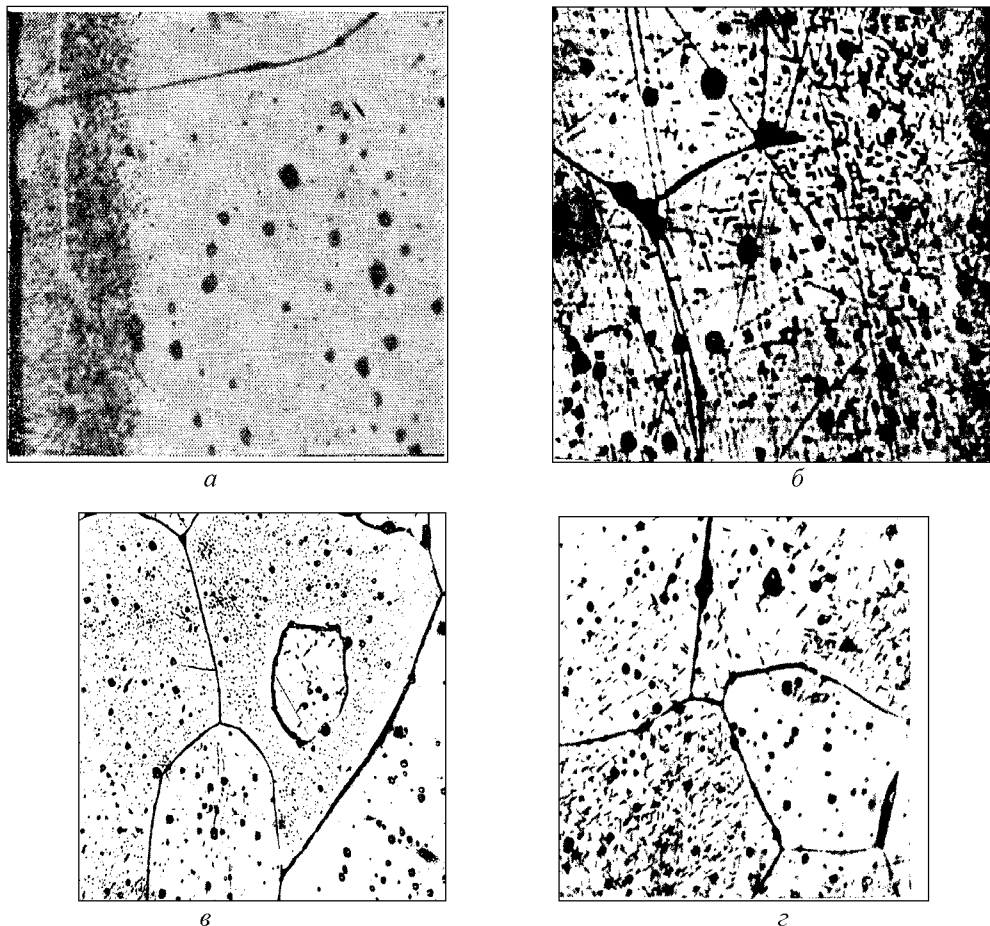
Рисунок 2 – Микроструктура однофазных образцов, прошедших обжиг на воздухе при 1603 К, 3 ч.

Повышение температуры отжига спеченных образцов до 823 К вызвало образование вторичной микроструктуры (рис. 3). Для образцов, закаленных на воздухе вместе никелевой пластиной от 1603 К и отожженных при 823 К, фигуры травления возникают на поверхности (рис.3, *a*, *б*), а от 1273 К – и в объеме образца (рис.3, *в*, *г*). Они характеризуются менее протяженными образованиями, чем показанные на рис.2, *б*, *в*.

Характерно, что спеченные при высокой температуре образцы в процессе низкотемпературного отжига до 1073 К не изменяют своей массы, то есть не окисляются.

Отжиг на воздухе при 873 К привел к образованию микроструктуры, аналогичной показанной на рис. 3, *б*, *г*. Интересно, что и магнитные свойства при этом изменились так же, как после отжига в вакууме при 823 К, к которому относятся

рисунки 3, б, г [5]. Из этого следует вывод о том, что в отсутствие атмосферного давления (в вакууме) вторичная микроструктура возникает при меньшей (~ на 50°) температуре отжига. Этот результат можно объяснить тем, что атмосферное давление, так же как и снижение температуры, уменьшает подвижность участков с повышенной дефектностью и тормозит их ассоциацию.



a, б – закалка от 1603К (*a* – отжиг на воздухе, *б* – в вакууме);
в, г – закалка от 1273К (*в* – отжиг на воздухе, *г* – в вакууме)

Рисунок 3 – Микроструктура закаленных образцов (обжиг на воздухе при 1603К, 3ч.), а затем отожженных при 823К, 15ч.



Рисунок 4 – Микроструктура закаленного от 1273К образца (обжиг при 1603К, 3ч.), а затем отожженного на воздухе при 973К, 1ч.

Дальнейшее повышение температуры низкотемпературного отжига способствовало образованию сетчатой микроструктуры.

На рис. 4 хорошо видно, что точечные образования постепенно сливаются, возникают линии, характерные для рис. 2, б, в. Магнитные свойства этих образцов также аналогичны медленно охлажденным на воздухе образцам [5].

После всех рассмотренных выше термообработок при 1603 К в течение 0,5 часа и закалены от 1473 К перемещением никелевой пластины из печи на воздух микроструктура всех образцов после этого обжига соответствовала первоначальной (рис. 2, а). Магнитные свойства образцов также отвечали исходному состоянию [5, 7]. Следовательно, образование вторичной микроструктуры имеет обратимый характер.

Выводы. Вторичная микроструктура образуется: 1) в образцах прошедших высокотемпературное окисление; 2) в области температур 823 -1223 К при охлаждении на воздухе от температуры обжига или в результате отжига закаленных образцов на воздухе и при 773 – 1223 К – в вакууме.

Вторичная микроструктура обратима: при повторном высокотемпературном обжиге она полностью исчезает.

Повышение температуры отжига сопровождается эволюцией вторичной микроструктуры: при 773 -823 К формируется точечная структура в виде беспорядочно расположенных внутри кристаллитов точек, которые при повышении температуры вначале выстраиваются и сливаются в линии, а затем линии образуют сетчатую структуру. Обратный процесс не возможен: получить точечную структуру из сетчатой нельзя.

Список литературы

1. Рабкин Л.И. Ферриты / Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. – Л.: Энергия, 1968.–384 с.
2. Зиновик М.А. Синтез, структурные, термодинамические и магнитные свойства многокомпонентных ферритов в системах Cu-Mn-Fe-O и Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Свердловск, АН СССР.- Институт электрохимии, 1971. – 145с.
3. Зиновик М.А. Влияние условий термической обработки на структуру и функциональные свойства ферритовых элементов электроавтоматики / Зиновик М.А., Зиновик Е.В. – Кіровоград: КНТУ, 2011. – С. 284-290. – (Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 24, Ч.1).
4. Щепеткин А.А. Влияние термообработки на кристаллическую структуру и свойства магниймарганцевых ферритов / Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Деулин М.И., Чуфаров Г.И.// Изв. АН СССР, Неорган. материалы. – 1969. – Т.5, №7. – С.1259-1263.
5. Зиновик М.А. Влияние термообработки на магнитные свойства ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса / Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И.// Электронная техника. Серия 14. Материалы. – 1968. – Вып.6. – С.144-156.
6. Зиновик М.А. Ферриты с прямоугольной и квадратной петлей гистерезиса / Зиновик М.А, Зиновик Е.В. // Порошковая металлургия. – 2005. – №1/2. – С. 80-89.
7. Зиновик М.А. О природе спонтанной прямоугольной и квадратной петель магнитного гистерезиса ферритов /Зиновик М.А, Зиновик Е.В. // Российская АН, Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №5. – С.617 – 624.

М. Зиновік, О. Зиновік

Умови утворення і еволюції вторинної микроструктури у феритах системи Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O

За допомогою микроструктурного аналізу досліджено умови утворення, еволюції і зникнення вторинної микроструктури. Встановлено, що вона утворюється в окислених зразках при 823-1223 К в процесі охолодження на повітрі від температури випалення або в результаті відпалу загартованих зразків на повітрі і при 773-1223 - у вакуумі. Вторинна микроструктура обратима: повторне высокотемпературне випалення призводить до її зникнення. При відпалі в ділянці температур 773-823 К формується точкова микроструктура, яка при підвищенні температури еволюціонує в лінії, а останні в сітчасту структуру.

M. Zinovik, E. Zinovik

Conditions of forming and evolution of secondary microstructure in ferrites of Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O system

We have studied by microstructural analysis conditions of forming evolution and vanishing of secondary microstructure. It was found that it is formed in oxidized patterns under 823 – 1223 K in vacuum. Secondary microstructure is reversible: secondary high temperature kilning leads to its vanishing. During annealing under 773 – 1223 K spot microstructure is formed that under temperature rising evolutionizes in lines and the last into netted structure.

Получено 20.09.12