

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АГРЕГИРОВАННОСТИ ПОРОШКОВ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ Mn-Zn ФЕРРИТОВ*

Исследована связь между процессами эволюции структуры при спекании заготовок Mn-Zn ферритов и формированием свойств готовых изделий: механической прочности, газопроницаемости, магнитной проницаемости, величины электромагнитных потерь. Процессы формирования свойств тесно связаны с формированием вида пористой структуры, определяемой строением и расположением пор в сырых заготовках и их эволюцией в процессе спекания. Сделан вывод о влиянии степени агрегированности порошков на процессы формирования свойств ферритовых изделий при спекании.

Введение

Многочисленные исследования показывают, что механические и электромагнитные свойства ферритов зависят от плотности (пористости) и параметров микроструктуры [1, 2]. Однако в этих исследованиях не учитывается конкретный вид пористости ферритов, что не позволяет однозначно предсказать свойства ферритов по величине пористости.

Ферриты, полученные по керамической технологии, по своей структуре можно отнести к дисперсным системам, состоящим как минимум из двух фаз: ферритовой фазы, образующей сплошную среду, и раздробленной газообразной или дисперсной фазы, представленной порами. Пory по своему строению и расположению подразделяются на внутризеренные и межзеренные, изолированные и каналные, сферические и цилиндрические и т.д. [3].

Пористая структура ферритов формируется при спекании и определяется структурой сырых заготовок, которая, в свою очередь, зависит от агрегированности исходных порошков. В большинстве исследований, посвященных изучению процессов формирования структуры и свойств ферритовых изделий, практически не рассматриваются механизмы формирования структуры и свойств ферритовых материалов при спекании.

В целом ферритовые дисперсные системы (порошки, полуфабрикаты и изделия) по степени неоднородности можно подразделить на гомодисперсные и гетеродисперсные. Гомодисперсные системы однородны по структуре (рис. 1,а), а распределение по размерам частиц или зерен таких систем соответствует распределению Гаусса. Для гетеродисперсных систем характерно более сложное строение, их элементами являются как сами зерна, так и более крупные их вторичные образования – агрегаты, гранулы (рис. 1,б), размеры которых на 1–2 порядка превышают размеры самих зерен. Кривая распределения элементов структуры по размерам имеет несколько максимумов.

Гетеродисперсные структуры образуются на промежуточных стадиях технологического процесса получения ферритовых материалов (рис. 2). С це-

* Работа выполнена в рамках госконтракта № 02.442.11.7412 (заказчик – Федеральное агентство по науке и инновациям) на тему «Разработка ресурсосберегающих технологий производства ферритов путем управления реологическими свойствами нанодисперсных ферритовых порошков».

Для изучения закономерностей формирования плотной однородной структуры ферритовых изделий необходимо изучать процессы эволюции гетеродисперсных систем на разных этапах техпроцесса: при гранулировании, прессовании и спекании. В данной работе акцент сделан на изменении структуры гетеродисперсных систем в процессе спекания.

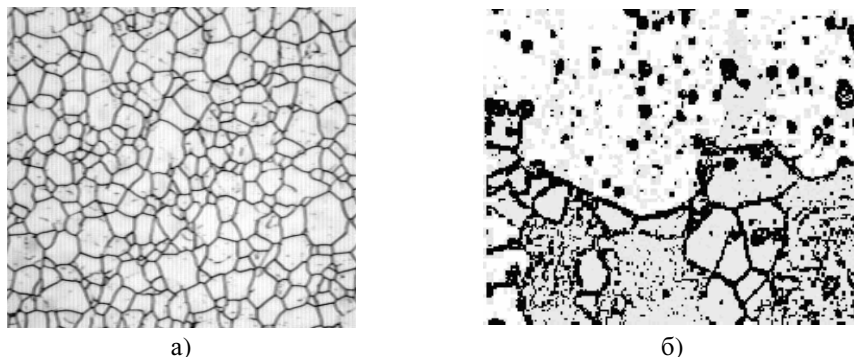


Рис. 1 Типичные микроструктуры ферритов: а – гомодисперсная; б – гетеродисперсная

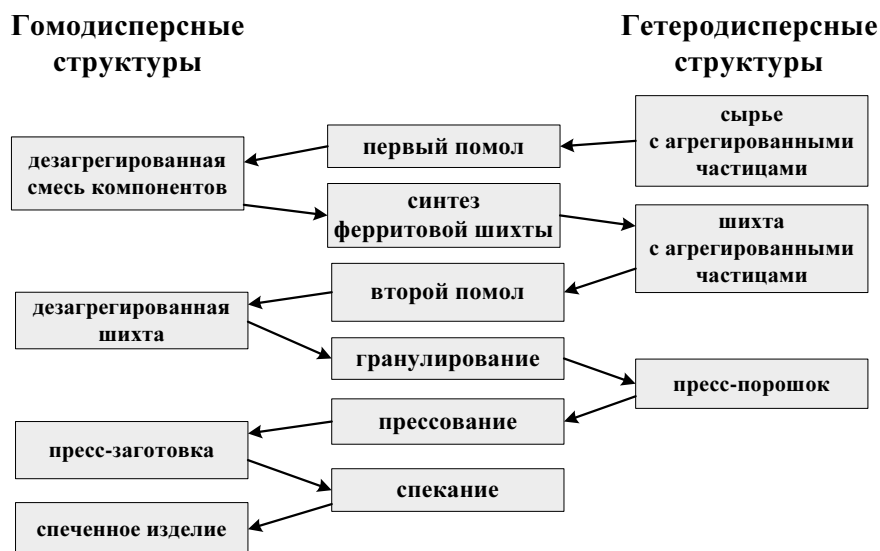


Рис. 2 Технологическая схема производства ферритовых материалов и классификация дисперсных систем в производстве ферритов

Целью данной работы является исследование особенностей формирования пористой структуры и свойств Mn-Zn ферритов при спекании.

Методика эксперимента

Mn-Zn ферриты марки 6000HM синтезировали с использованием исходных компонентов Fe_2O_3 (ТУ6-09-4816-80 марки ММ-2), $MnCO_3$ (ТУ6-09-5131-83 квалификации «ч.д.а.») и ZnO (ГОСТ10262-72 квалификации «ч.д.а.»). Исходные компоненты смешивали и измельчали мокрым помолом в атриторе в течение 1–30 часов с добавлением ПАВ (цитрата триэтанаммония). Пол-

ноту дезагрегации шихты при измельчении оценивали по насыпной плотности и по разности значений удельных поверхностей, полученных на газовом хроматографе ЛХМ-8МД и на приборе АДП-4 методом контроля газопроницаемости (Козени-Кармана). По величине удельной поверхности на газовом хроматографе можно оценить размеры первичных частиц, а по величине удельной поверхности на приборе АДП-4 – средний размер агрегатов, поскольку газопроницаемость агрегированных порошков определяется межагрегатными порами. Ферритизацию шихты осуществляли прокалкой в печи KILS при температуре 930°C. Ферритизованную шихту измельчали мокрым помолом в атриторе в течение 1–20 часов с добавлением ПАВ. Из высушенной шихты изготавливали гранулированный порошок с использованием в качестве связки поливинилового спирта в количестве 0,8% масс. Из гранулированного порошка прессовали кольцевые заготовки 10×5×2,5 мм на прессе РУЕ-10 под давлением 40–200 МПа. Заготовки спекали в вакуумной печи с регулируемым вакуумом при скорости нагрева 150°C /ч.

Величина свободной поверхности заготовок (суммарная поверхность частиц, контактирующих с внешней средой посредством пространственной системы пор) измерялась с помощью газового хроматографа ЛХМ-8МД. Сквозная пористость оценивалась по газопроницаемости заготовок с помощью прибора Товарова при перепаде давления 10 кПа. Схема измерения показана на рисунке 3. Плотность изделий вычисляли по их массе и геометрическим размерам. Прочность изделий на разрыв определяли по величине усилия, необходимого для их разрыва при скорости нарастания усилия 0,01 Н/с.

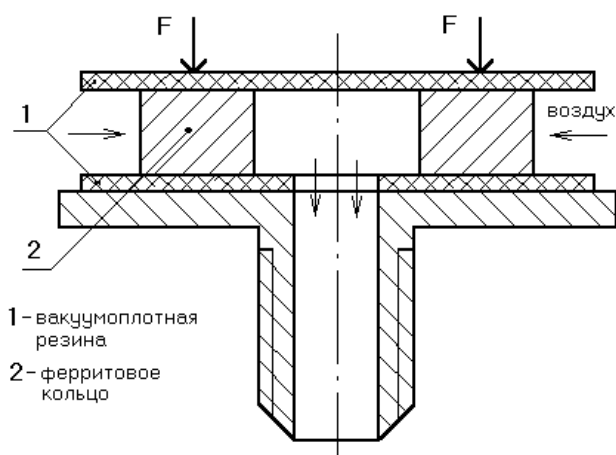


Рис. 3 Схема измерения газопроницаемости кольцевых заготовок

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов показали, что при нагреве заготовок под спекание сначала происходит увеличение газопроницаемости заготовок и снижение свободной поверхности (рис. 4), объясняемое формированием контактных шеек между частицами. Так проходит начальная стадия спекания, которая для Mn-Zn ферритов соответствует интервалу температур 700–950°C. Заметное возрастание газопроницаемости связано с процессами цилиндризации канальных пор (рис. 5).

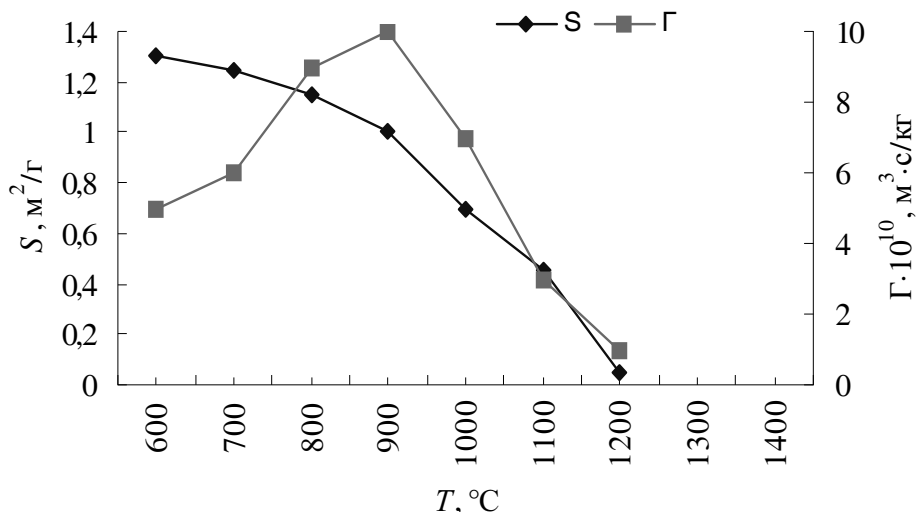


Рис. 4 Влияние температуры спекания на свободную поверхность (S) и газопроницаемость (Γ) заготовок Mn-Zn ферритов

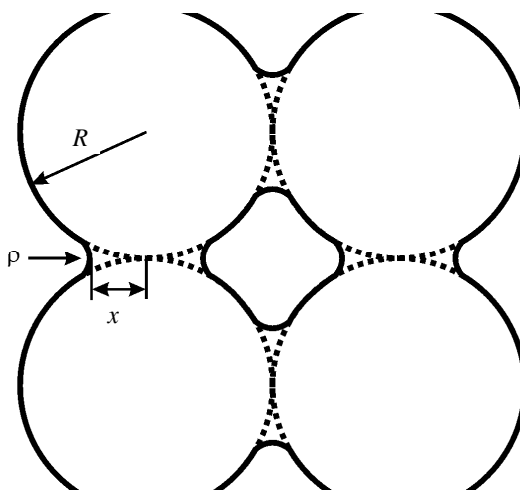


Рис. 5 Схема формирования цилиндрической поры на стыке четырех частиц при спекании

В интервале 950–1230°C, соответствующем второй стадии спекания, происходит резкое снижение газопроницаемости и свободной поверхности заготовок до нуля. Это обусловлено сужением канальных пор. Плотность и механическая пористость при этом заметно возрастают (рис. 6).

И при температуре 1230°C начинается заключительная стадия спекания с соответствующими процессами рекристаллизации и роста зерен. Исчезновение сквозной пористости соответствует распаду пространственной сетки пор на изолированные поры. В результате поры и границы зерен приобретают способность к миграции. На заключительной стадии спекания происходит снижение механической прочности заготовок (рис. 6). Из рисунка 6 видно, что максимальная механическая прочность изделий соответствует началу заключительной стадии спекания.

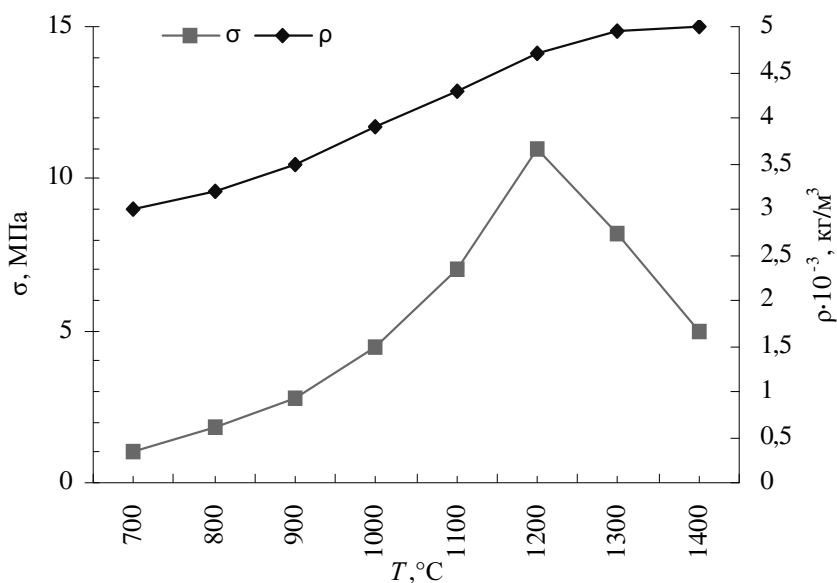


Рис. 6 Влияние температуры спекания на прочность (σ) и плотность (ρ) заготовок Mn-Zn ферритов

Известно [2], что наличие межгранульных пор и агрегированности частиц ферритовой шихты отрицательно влияет на процессы спекания и параметры изделий. Как правило, размеры агрегатов на 1–2 порядка превышают размеры частиц. Крупные каналные поры между этими агрегатами не исчезают при прессовании и даже на заключительной стадии спекания, что приводит к повышенной пористости и ухудшению магнитных свойств [3]. С целью разрушения агрегатов и формирования гомодисперсной структуры в данной работе проводили длительное мокрое измельчение смеси исходных компонентов (рис. 7) и последующее мокрое измельчение ферритизованной шихты в атриторе.

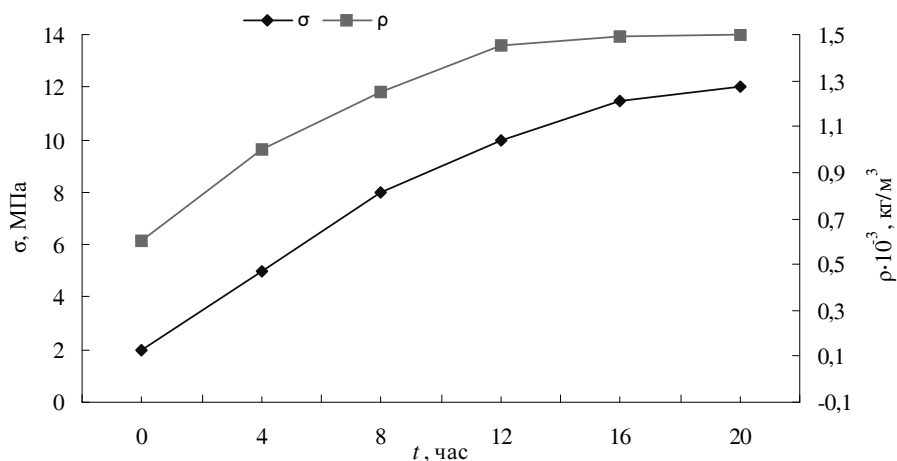


Рис. 7 Влияние длительности мокрого помола смеси исходных компонентов на насыпную плотность шихты (ρ) и максимальную механическую прочность спеченных изделий (σ)

Контроль полноты дезагрегации шихты осуществляли по кинетике изменения насыпной плотности шихты. Оптимальное время измельчения (около 12 ч) соответствует выходу на насыщение кривой зависимости насыпной плотности шихты от времени измельчения (рис. 7). Достижение максимальной насыпной плотности позволяет повысить магнитную проницаемость ферритов в результате увеличения плотности сырых заготовок и спеченных изделий.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что увеличение длительности мокрого помола шихты повышает уровень электромагнитных свойств ферритов. Это можно связать с процессами дезагрегации шихты и переходом гетеродисперсной структуры в гомодисперсную, что и обеспечивает повышение плотности ферритовых изделий после спекания. Из данных таблицы 1 также следует, что минимальные значения электромагнитных потерь соответствуют началу заключительной стадии спекания.

Таблица 1

Влияние температуры спекания и времени помола смеси исходных компонентов на начальную проницаемость μ_n и относительный тангенс угла потерь $\text{tg} \delta / \mu_n$ в поле 0,4 А/м Mn-Zn ферритов

T, °C	μ_n		$\text{tg} \delta / \mu_n \cdot 10^{-6}$	
	t = 4 ч	t = 24 ч	t = 4 ч	t = 24 ч
1000	490	870	606	427
1100	2250	3950	203	98
1150	3640	4960	76	35
1200	4920	5440	43	19
1250	5340	6280	40	12
1300	5680	6820	49	17
1350	5450	6890	67	36

Увеличение электромагнитных потерь на заключительной стадии спекания, видимо, связано с возрастанием потерь на вихревые токи с ростом размеров зерен. Снижение механической прочности связано с ростом среднего размера зерна в процессе рекристаллизации.

Заключение

Впервые установлены закономерности изменения свободной поверхности, газопроницаемости, плотности и механической прочности заготовок Mn-Zn феррита, полученных прессованием гранулированных порошков при нагреве под спекание.

Выявлено, что существенным препятствием для получения высокоплотных изделий и требуемого уровня механических и электромагнитных свойств является агрегированность частиц ферритовой шихты. Крупные каналные поры между агрегатами не удаляются на операциях прессования и спекания, в результате повышается пористость готовых изделий. Установлено, что для полноты дезагрегации частиц необходимы длительные (более 12 ч) мокрые измельчения смеси исходных компонентов и ферритизованной шихты. Для удаления межгранульных пор в заготовках необходимо увеличение давления

прессования. Исследования также показали, что максимальный уровень механических и электромагнитных свойств соответствует началу заключительной стадии спекания, поскольку рост зерен на заключительной стадии спекания снижает механическую прочность заготовок и повышает электромагнитные потери ферритов.

Список литературы

1. **Snelling, E.** Soft Ferrites. Properties and applications / E. Snelling. – London : Butter Words & Co., 1988. – P. 502.
2. Проблемы порошкового материаловедения / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев [и др.]. Ч. IV : Материаловедение поликристаллических ферритов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2004. – 396 с.
3. **Летюк, Л. М.** Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. М. Летюк, А. М. Балбашов, Д. Г. Крутогин [и др.]. – М. : Металлургия, 1994. – 416 с.