

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

## Влияние условий термической обработки на структуру и функциональные свойства ферритовых элементов электроавтоматики

Исследовано влияние условий синтеза на структуру и электромагнитные параметры элементов памяти, изготовленных из ферритового материала промышленной марки 0,16 Вт. Показано, что охлаждение на воздухе сопровождается изменением свойств образцов вследствие образования в пределах фазовой гомогенности дефектных твердых растворов и вторичной микроструктуры. Найдено, что максимальный выход годных элементов (61%) обеспечивает синтез на воздухе по режиму: спекание при 1603 К, 3 ч, закалка сжатым воздухом от 1273 К после часовой выдержки и последующий отжиг при 673 К в течение 20 ч.

**ферриты, элементы памяти, спекание, отжиг, микроструктура, параметр кристаллической решетки, намагниченность, коэрцитивная сила, индукция, полезный сигнал, помеха**

При создании автоматизированных систем управления различными процессами в промышленности и сельском хозяйстве применяют переключающие и логические устройства, работающие на использовании функциональных свойств элементов памяти. Последние должны обладать прямоугольной петлей магнитного гистерезиса, низкой коэрцитивной силой и сравнительно высокой магнитной индукцией. Такое сочетание свойств обеспечивают, в частности, ферриты системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O [1]. Вместе с тем высокая чувствительность свойств этих ферритов к условиям термообработки и охлаждения обуславливает широкий разброс электромагнитных параметров и недостаточный выход годных элементов памяти.

Целью настоящих исследований являлось повышение идентичности элементов по свойствам путем определения оптимальных условий термообработки и закалки.

В качестве объекта исследования выбран использующийся в электроавтоматике ферритовый материал промышленной марки 0,16 Вт состава (в мол. %): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 37,6; MnO – 38,1; MgO – 9,3; ZnO – 11,7; CaO – 3,3 [1].

**Подготовка образцов и методы исследования.** Исследуемыми образцами служили тороиды с размерами 3,0×1,5×1,4 мм, использующиеся в технике в качестве элементов памяти. Исходными компонентами служили: оксиды железа, магния, цинка и углекислые соли кальция и марганца (ч.д.а.). Смешивание и помол компонентов проводили в дистиллированной воде с помощью вибромельницы М10 в течение двух часов. Затем смесь сушили и 6 ч обжигали на воздухе в никелевом противне при 1173 К. В полученную шихту добавляли 12 % 10%-го водного раствора поливинилового спирта и тщательно растирали в ступке. После этого на ситах отделяли пыль и крупную фракцию, а из средней фракции прессовали тороидальные элементы на автоматическом прессе при удельном давлении, равном 8 т/см<sup>2</sup>. Спекали образцы на воздухе при 1473 – 1653 К в течение 3 ч. Скорость нагревания печи до температуры спекания и охлаждения до температуры закалки составляла ≈ 200 град/час. Закаливали образцы от 1653 – 1173К. Закалку осуществляли: 1) путем перемещения образцов из печи на воздух и охлаждения до комнатной температуры вместе с никелевым противнем; 2) охлаждением струей сжатого воздуха в закалочном устройстве, куда быстро высыпали образцы из противня. Часть образцов от 1473 К охлаждали вместе с печью в вакууме, где остаточное давление воздушной смеси составляло 1 мм рт. ст.

Рентгенографический анализ образцов после различных термообработок проводили по методу Дебая на аппарате УРС-55 в камерах ВРС-3 и РКД диаметром 114,6 и 57,3 мм. Использовали Fe  $K_{\alpha}$ -излучение. Параметры кристаллических решеток рассчитывали по экстраполяционной формуле  $\cos^2\theta$  [2]. Точность составляла  $\pm 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения рассчитанных межплоскостных расстояний с табличными [2].

Фазовый состав, кроме того, контролировали микроструктурным анализом, который проводили на микроскопе МИМ-7. Шлифы готовили следующим образом: образцы запрессовывали в матрицу с помощью порошка АКР-7, шлифовали последовательно порошком М 20, М 14, М 7 и М 3, а затем полировали 2-3 ч. на мягком сукне водной суспензией отмученной окиси хрома. Структуру выявляли травлением 5-15% водным раствором плавиковой кислоты.

Коэрцитивную силу  $H_c$ , магнитную индукцию  $B_m$  и коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса  $B_r / B_m$  ( $B_r$  – остаточная индукция при  $H_m = 0$ ) образцов измеряли в магнитном поле  $H_m = 143 \text{ А/м}$  баллистическим методом [3]. Намагниченность также определяли на баллистической установке методом вталкивания образцов в межполюсное пространство электромагнита при напряженности магнитного поля до  $8 \cdot 10^5 \text{ А/м}$  [4]. Результаты сопоставляли с эталонными, которые получали от измерения особо чистого никеля. Относительная точность измерений вблизи комнатной температуры составляла  $\pm 3\%$ .

Импульсные характеристики (полезный сигнал  $E_1$  и помеху  $E_0$ ) также измеряли при  $H_m = 143 \text{ А/м}$ . Их величины являются среднеарифметическими значениями десяти измеренных образцов.

Об идентичности элементов после каждой термообработки судили по проценту выхода годных  $W$  при автоматической разбраковке 100 образцов по выходным сигналам заданной величины в режиме оптимальной токовой программы [5, 6].

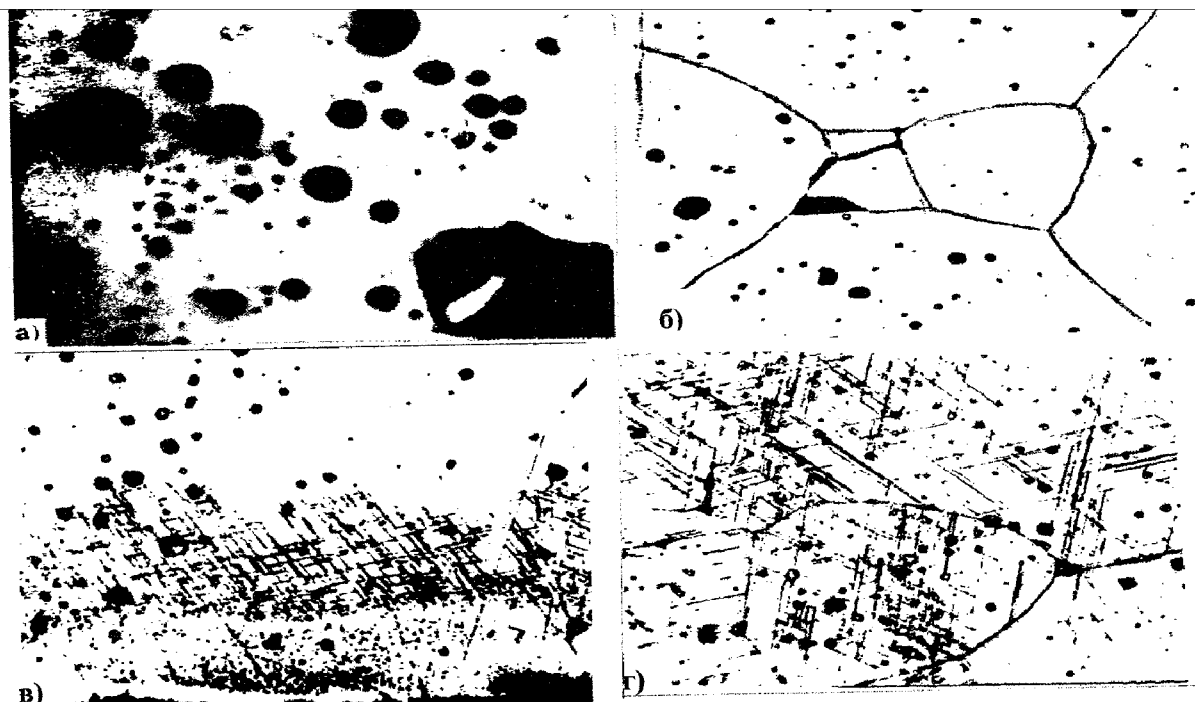
**Результаты исследований.** Рентгенографический анализ показал, что все образцы, спеченные на воздухе при 1473 – 1653 К, не зависимо от температуры закалки, скорости и способа охлаждения (табл.1), являются однофазными и имеют кубическую кристаллическую решетку типа шпинели  $MgAl_2O_4$ . Фазовая однородность образцов подтверждается и одинаковым (в пределах точности измерений) значением их удельной намагниченности  $\sigma_{298K}$  в поле насыщения (табл.1). Однако в малых полях для медленно охлажденных на воздухе (вместе с печью) образцов  $\sigma_{298K}$  приблизительно на порядок меньше, чем для быстро охлажденных (с противнем) на воздухе или медленно охлажденных в вакууме.

Представленные в табл.1 значения параметра кристаллической решетки  $a$  свидетельствуют о том, что они изменяются при сохранении фазовой однородности образцов. Так, повышение температуры обжига в пределах 1473 – 1653 К сопровождается увеличением  $a$  от 8,491 до 8,506  $\overset{\circ}{\text{Å}}$ , а снижение температуры закалки – уменьшением  $a$  и тем более значительным, чем выше температура спекания.

Микроструктурный анализ приведенных в табл.1 образцов также показал, что они однофазны (рис., а). Однако травление шлифов в течение 20-30 минут 5-ти процентным водным раствором плавиковой кислоты выявило в них различную микроструктуру (рис., б – г).

Таблица 1 – Влияние температуры спекания и способа охлаждения образцов на их удельную намагниченность и параметр кристаллической решетки

| Температура спекания, К | Условия закалки |                        | Параметр решетки $a, \text{Å}$ | Удельная намагниченность $\sigma_{298K}$ при 298 К (Тл·см <sup>3</sup> /г) и напряженности поля, А/м |                       |                               |
|-------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
|                         | Температура, К  | Способ охлаждения      |                                | 3·10 <sup>2</sup>                                                                                    | 1·10 <sup>3</sup>     | 8·10 <sup>5</sup> (насыщение) |
|                         |                 |                        |                                |                                                                                                      |                       |                               |
| 1473,3 ч.               | 1473            | С противнем на воздухе | 8,491                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
| 1603,3 ч.               | 1603            | То же                  | 8,500                          | 40,1·10 <sup>-4</sup>                                                                                | 45,2·10 <sup>-4</sup> | 57·10 <sup>-4</sup>           |
|                         | 1603            | С печью на воздухе     | 8,497                          | 5,3·10 <sup>-4</sup>                                                                                 | 19,9·10 <sup>-4</sup> | 56,2·10 <sup>-4</sup>         |
|                         | 1473            | С противнем на воздухе | 8,502                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
|                         | 1473            | Сжатым воздухом        | 8,504                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
|                         | 1473            | С печью в вакууме      | 8,506                          | 41·10 <sup>-4</sup>                                                                                  | 44,9·10 <sup>-4</sup> | 56,7·10 <sup>-4</sup>         |
|                         | 1273            | С противнем на воздухе | 8,501                          | 39,8·10 <sup>-4</sup>                                                                                | 45,2·10 <sup>-4</sup> | 57·10 <sup>-4</sup>           |
|                         | 1223            | То же                  | 8,501                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
|                         | 1173            | То же                  | 8,497                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
| 1653,3 ч.               | 1653            | То же                  | 8,506                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
|                         | 1473            | То же                  | 8,506                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
|                         | 1273            | То же                  | 8,500                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |
|                         | 1223            | То же                  | 8,492                          | –                                                                                                    | –                     | –                             |



а) – до травления шлифов; б-г) – после травления шлифов (б) – закалка от 1273 К, в) – закалка от 1223 К, г) – медленное охлаждение с печью до комнатной температуры на воздухе)

Рисунок – Микроструктура однофазных образцов (×1000)

Так, для образцов, закаленных от 1653 до 1273К или охлажденных до комнатной температуры в вакууме, характерна обычная микроструктура с четко выраженными

границами поликристаллов (рис., б). Величина последних колеблется в пределах 0,02 – 0,15 мм. В образцах же, закаленных от температур ниже 1273 К, обнаружена после травления вторичная микроструктура, которая возникает на поверхности (рис., в), а в случае медленного охлаждения до комнатной температуры на воздухе распространяется на весь образец (рис., г). После повторного спекания и закалки от более высоких температур вторичная микроструктура исчезает, и все свойства образцов возвращаются к величинам, характерным для данного режима термообработки.

Влияние условий охлаждения, температуры закалки и последующего отжига при 673К на магнитные свойства и импульсные характеристики образцов показано в табл.2.

Таблица 2 – Зависимость магнитных свойств и импульсных характеристик образцов от их способа охлаждения, температуры закалки и последующего отжига. Спекание на воздухе при 1603 К, 3 ч

| Способ охлаждения и температура закалки, К | Среда отжига при 673 К, 20ч | $H_m=143$ А/м                 |                               |                                       |                                 |                                                |                                |
|--------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|
|                                            |                             | Коэрцитивная сила $H_C$ , А/м | Магнитная индукция $B_m$ , Тл | Коэффициент прямоугольности $B_r/B_m$ | Полезный сигнал $E_1$ , мВ/вит. | Отношение полезного сигнала к помехе $E_1/E_0$ | Выход годных элементов $W$ , % |
| На воздухе с противнем от:                 |                             |                               |                               |                                       |                                 |                                                |                                |
| 1603                                       | *                           | 11,9                          | 0,220                         | 0,89                                  | 2080                            | 16,7                                           | 10                             |
| 1473                                       | *                           | 11,1                          | 0,232                         | 0,92                                  | 2100                            | 19,1                                           | 20                             |
| 1473                                       | воздух                      | 10,3                          | 0,233                         | 0,92                                  | 2200                            | 20,0                                           | 25                             |
| 1273                                       | *                           | 13,5                          | 0,230                         | 0,92                                  | 2100                            | 19,1                                           | 35                             |
| 1273                                       | воздух                      | 12,7                          | 0,232                         | 0,93                                  | 2200                            | 20,0                                           | 37                             |
| 1273                                       | кислород                    | 12,7                          | 0,231                         | 0,93                                  | 2200                            | 20,0                                           | 36                             |
| 1273                                       | вакуум                      | 12,7                          | 0,232                         | 0,92                                  | 2250                            | 20,1                                           | 42                             |
| 1223                                       | *                           | 15,1                          | 0,199                         | 0,83                                  | 1730                            | 13,2                                           | 0                              |
| В вакууме от:                              |                             |                               |                               |                                       |                                 |                                                |                                |
| 1473                                       | *                           | 11,9                          | 0,237                         | 0,91                                  | 2200                            | 18,6                                           | 20                             |
| 1473                                       | воздух                      | 11,9                          | 0,235                         | 0,91                                  | 2200                            | 18,6                                           | 21                             |
| Сжатым воздухом от:                        |                             |                               |                               |                                       |                                 |                                                |                                |
| 1473                                       | *                           | 11,1                          | 0,224                         | 0,92                                  | 2000                            | 18,2                                           | 17                             |
| 1473                                       | воздух                      | 10,3                          | 0,231                         | 0,93                                  | 2200                            | 20,0                                           | 26                             |
| 1273                                       | *                           | 14,2                          | 0,221                         | 0,91                                  | 1980                            | 17,3                                           | 16                             |
| 1273                                       | воздух                      | 12,5                          | 0,232                         | 0,93                                  | 2220                            | 21,2                                           | 43                             |
| 1273, 1 ч**                                | *                           | 14,4                          | 0,223                         | 0,91                                  | 2050                            | 18,3                                           | 28                             |
| 1273, 1 ч**                                | воздух                      | 12,7                          | 0,231                         | 0,94                                  | 2210                            | 21,6                                           | 61                             |

\* Отжиг не проводили

\*\* Перед закалкой образцы выдерживали при этой температуре в течение 1 ч.

Данные таблицы 2 позволяют сделать следующие заключения:

- для образцов, охлажденных на воздухе вместе с противнем, снижение температуры закалки от 1603 до 1473 К вызывает некоторое уменьшение  $H_C$  и

увеличение  $V_m$ ,  $V_r/V_m$ , отношения полезного сигнала к помехе  $E_1/E_0$  и выхода годных элементов  $W$ ;

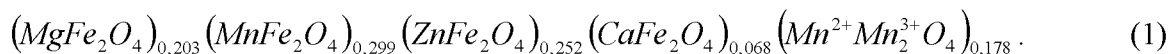
- при снижении температуры закалки до 1273 К заметен рост  $H_c$  и  $W$ , ниже 1273К резко ухудшаются все магнитные характеристики; при охлаждении в вакууме этого не происходит;

- закалка сжатым воздухом по сравнению с охлаждением с противнем (при одинаковой температуре закалки) приводит к небольшому увеличению  $H_c$  и уменьшению  $V_m$ ,  $E_1$ ,  $W$ ,  $E_1/E_0$ ;

- выдержка в течение 1 ч при температуре закалки позволяет существенно увеличить выход годных элементов;

- отжиг при 673 К положительно сказывается на магнитных свойствах и импульсных характеристиках всех образцов; максимальный выход годных (61%) удалось получить на образцах, закаленных сжатым воздухом после часовой выдержки при 1273 К и последующего отжига при 673 К в течение 20 ч.

**Обсуждение результатов.** Так как образцы имели однофазную шпинельную структуру, а соотношение оксидов в исходной смеси не соответствовало стехиометрической формуле  $\overset{\circ}{I}a^{2+} \cdot \overset{\circ}{I}a^{3+} \overset{\circ}{I}4$ , характерной для шпинельного оксида, следует считать, что при синтезе часть закиси марганца окислялась до  $Mn^{2+}Mn^{3+}O_4$  ( $Mn_3O_4$ ) и переходила в шпинельный твердый раствор. В этом случае исследуемый феррит можно представить формулой:



Для проверки формулы (1) используем правило аддитивности для параметра решетки. Его справедливость для твердого раствора, описываемого формулой (1), можно подтвердить лишь согласием экспериментального значения  $a$ , с рассчитанным  $a_p$  по формуле

$$a_p = a_1 \cdot 0,203 + a_2 \cdot 0,299 + a_3 \cdot 0,252 + a_4 \cdot 0,068 + a_5 \cdot 0,178 \quad (2)$$

Здесь  $a_1$  – значение параметра решетки  $MgFe_2O_4$ , который в зависимости от скорости охлаждения колеблется в пределах  $8,380 - 8,400 \overset{\circ}{A}$  [6,7],  $a_2(MnFe_2O_4)=8,513$ ,  $a_3(ZnFe_2O_4)=8,442$ ,  $a_5(Mn^{2+}Mn^{3+}O_4)=8,558$  [6],  $a_4(CaFe_2O_4)=8,603 \overset{\circ}{A}$  [8].

Рассчитанный по (2) параметр решетки для спеченного и закаленного при 1473К образца ( $a_1=8,400 \overset{\circ}{A}$ ) состава (1) равен  $8,487 \pm 0,003 \overset{\circ}{A}$  и согласуется с  $a_s=8,491 \pm 0,003 \overset{\circ}{A}$ , (табл.1), что подтверждает справедливость формулы (1).

Опытные данные (табл.1) показывают, что дальнейшее повышение температуры спекания сопровождается повышением  $a$  от  $8,491$  до  $8,506 \overset{\circ}{A}$ , что может быть следствием увеличения параметра решетки  $MgFe_2O_4$  и частичной сублимации окиси цинка, наблюдавшейся в [1]. В последнем случае освобождающийся оксид железа взаимодействует с закисью марганца, образует  $MnFe_2O_4$  с большим, чем у  $ZnFe_2O_4$  значением  $a$ , и параметр решетки твердого раствора увеличивается.

Уменьшение параметра решетки при снижении температуры закалки (табл.1) может происходить как из-за изменения  $a$   $MgFe_2O_4$ , так и за счет образования в октаэдрических узлах решетки шпинельного твердого раствора некоторого количества вакансий. Действительно, из формулы (1) следует, что в твердом растворе присутствует большое количество  $Mn^{2+}$ . При охлаждении образцов на воздухе протекает окислительный процесс и часть  $Mn^{2+}$  переходит в  $Mn^{3+}$ . Образуется

нестехиометрический шпинельный раствор типа  $Me_3O_{4+\gamma}$  с катионными вакансиями, уменьшающимися  $a$  [1,6]. Это заключение, а также незначительное влияние уменьшения  $a$   $MgFe_2O_4$  при снижении температуры закалки подтверждаются экспериментально – при охлаждении в вакууме уменьшения параметра решетки не наблюдается (табл.1).

Изменение дефектности является причиной изменения и магнитных свойств в зависимости от условий охлаждения (табл.2). При охлаждении на воздухе ниже 1273 К, кроме того, имеет место образование внутри кристаллитов вторичной микроструктуры (рис., в, г). На этих микронеоднородностях возникают дополнительные внутренние размагничивающие поля, поэтому в рабочих полях ( $H_m = 143$  А/м) образцы отличаются малой  $\sigma_{298K}$ , перемагничиваются по частной петле магнитного гистерезиса и имеют низкие значения электромагнитных параметров. Возникновение вторичной микроструктуры можно объяснить трудностью окисления твердого раствора при температурах ниже 1273 К, когда упругость кристаллической решетки настолько возрастает, что окисление становится возможным только по наиболее доступным местам: с поверхности образца, по плоскостям спайности, вблизи пор и т.п. В итоге в этих местах образуется твердый раствор более высокой дефектности, характеризующийся меньшей сопротивляемостью травителю по сравнению с основной матрицей раствора.

Так как магнитные свойства и импульсные характеристики образцов зависят от скорости их охлаждения на воздухе, то различие образцов по электромагнитным параметрам можно, в частности, объяснить неравномерным их окислением. Поэтому для увеличения выхода годных элементов оказались оправданными выдержка в течение 1 ч. при температуре закалки и быстрая закалка сжатым воздухом. Последующий отжиг при 673 К позволил снять механические напряжения в образцах, вызванные резкой закалкой, и получить максимальный выход годных (61%).

**Выводы.** Изменение структуры и магнитных характеристик элементов памяти при охлаждении на воздухе до 1273 К вызвано их окислением и формированием вследствие этого твердого раствора с повышенной концентрацией катионных вакансий. При меньших температурах все магнитные параметры элементов резко ухудшаются из-за образования в них (в пределах фазовой однородности) вторичной микроструктуры, а не распада твердого раствора на отдельные фазы, как считалось ранее [1]. Вторичная микроструктура имеет обратимый характер, поэтому забракованные в производстве по этой причине элементы можно довести до годных повторным синтезом. Проведенные исследования позволили установить причину различия элементов по электромагнитным параметрам, которой, в частности, является неравномерное их окисление. Найдено, что максимальный (до 61%) выход годных элементов обеспечивает синтез на воздухе по следующему режиму: спекание при 1603, 3 ч, закалка сжатым воздухом от 1273 К после часовой выдержки и последующий отжиг при 1603 К в течение 20 ч.

## Список литературы

1. Рабкин Л.И. Ферриты / Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. – Л.: Энергия, 1968. – 384 с., ил.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Миркин Л.И. – М.: Госфазматиздат, 1961. – 451 с., ил.
3. Иоффе А.Ф. Измерение параметров ферритовых сердечников с прямоугольной петлей гистерезиса / Иоффе А.Ф., Филинов Е.Н. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 253 с., ил.
4. Кифер И.И. Испытания ферромагнитных материалов / Кифер И.И. – М.: Энергия, 1969. – 360 с., ил.
5. Нормаль радиоэлектроники и электронной техники НО. 030.003, 1963.
6. Зиновик М.А. Физико-химический анализ многокомпонентных оксидов со структурой шпинели, содержащих катионы с переменной валентностью: дис. ...доктора хим. наук / Зиновик М.А. – Свердловск, 1985. – 451 с., ил.
7. Щепеткин А.А. Фазовые равновесия в системах  $Me_1 - Me_2 - Fe - O$  и кристаллохимия сложных феррошпинелей: автореферат дис. ...доктора хим. наук / Щепеткин А.А. – Свердловск, 1973. – 50с., ил.

8. Щепеткин А.А. О кристаллохимических особенностях магнитмарганцевых ферритов с добавками цинка и кальция / Щепеткин А.А., Крутиков Р.А., Чуфаров Г.И.// Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1966, т.2, №9. – С.1709-1711.

*М. Зіновік, О. Зіновік*

**Вплив умов термічної обробки на структуру і функціональні властивості феритових елементів електроавтоматики**

Досліджено вплив умов синтезу на структуру і електромагнітні параметри елементів пам'яті, виготовлених із феритового матеріалу промислової марки 0,16 Вт. Показано, що охолодження на повітрі супроводжується зміною властивостей зразків внаслідок утворення в межах фазової гомогенності дефектних твердих розчинів і вторинної мікроструктури. Знайдено, що максимальний вихід придатних елементів (61%) забезпечує синтез на повітрі по режиму: спікання при 1603 К, 3 год., гартування стиснутим повітрям від 1273 К після годинної витримки і подальший відпал при 673 К на протязі 20 год.

*M. Zinovik, E. Zinovik*

**Thermo treatment type influence upon structure and functional properties of ferrite elements for power automatics**

We have studied influence of synthesis conditions upon structure and powermagnetic parameters of memory elements made of ferrite material of 0,16 Bt industrial brand. It was shown that air cooling is accompanied by properties changes in patterns due to forming faulty solid solutions and secondary microstructure within the limits of phase homogeneity. It was found that maximum output of valid elements (61%) provides synthesis in the open air under the regime: baking under 1603 K, for 3 h, hardening by pressed air from 1273 K after an hour's exposure and further kilning under 1603 K for 20 h.

Одержано 31.03.11