

УДК 631.227:681.311

М.А. Зиновик, проф., д-р хим. наук, Е.В. Зиновик, доц., канд. хим. наук

Кировоградский национальный технический университет

Влияние низкотемпературного отжига на структуру и свойства ферритов системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O

Исследована эволюция вторичной микроструктуры и электромагнитных параметров при вариации температуры и времени отжига спеченных ферритовых элементов системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O, используемых в переключающих и логических устройствах автоматизированных систем управления различными процессами. Установлено образование в образцах вторичной микроструктуры двух типов – точечной и сетчатой. Последняя резко ухудшает электромагнитные параметры элементов. Точечная структура обнаружена в спеченных при 1603 К и закаленных от 1273 К образцах, дополнительно прошедших при 823 К отжиг. Показано, что отжиг до 3 ч сопровождается ростом коэрцитивной силы H_C без ухудшения остальных параметров. Это позволило в 1,5 раза повысить % годных элементов путем доведения отжигом забракованных (из-за низкой H_C) образцов до годных. Разработана технология, обеспечивающая одинаковый температурно-временной режим для всех образцов отжигаемой партии, а также позволяющая в процессе ее осуществления управлять выходом годных элементов посредством периодической корректировки продолжительности отжига по результатам разбраковки контрольных партий образцов.

феррит, шпинельная структура, кристаллическая решетка, магнитный элемент, спекание, закалка, отжиг, вторичная микроструктура, электромагнитные параметры, выход годных элементов

В работе [1] нами исследовано влияние термообработки на структуру и свойства элементов памяти стандартизированной марки 0,16 Вт состава $(MgFe_2O_4)_{0,203} (MnFe_2O_4)_{0,299} (ZnFe_2O_4)_{0,252} (CaFe_2O_4)_{0,068} (Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4)_{0,178}$, используемых в автоматизированных системах управления различными процессами промышленности и сельского хозяйства. Однако отжиг выше 673 К синтезированных на воздухе при оптимальных условиях (спекание – 1603, закалка – 1273К) образцов не проводился, хотя такие исследования представляются целесообразными в плане поиска условий увеличения коэрцитивной силы H_C и выхода годных за счет элементов, забракованных из-за низкой H_C .

Восполнение указанного пробела – цель настоящей работы.

Подготовка образцов и методы исследования не отличались от использованных в работе [1].

Результаты исследований. Спеченные на воздухе при 1603 К и закаленные от 1273 К образцы были подвергнуты дополнительной термообработке – отжигу на воздухе при 823 и 973 К. Весовой анализ показал, что отжиг не изменяет массу и гомогенное состояние образцов. Кроме того, из таблицы следует, что колебания значений периода кристаллической решетки a при увеличении продолжительности отжига при 823 К до 15 ч находятся в пределах ошибки измерений. Следовательно, окисления образцов при отжиге не происходит. До 823 К образцы сохраняют первоначальную микроструктуру (рис.1).

При 823 и 973 К обнаружена вторичная микроструктура, которая в зависимости от температуры отжига имеет различный характер (рис.2). В первом случае она выявляется в виде беспорядочно расположенных внутри кристаллитов точек (рис.2, а).

При повышении температуры вначале точки выстраиваются в линии, а затем линии образуют сетчатую структуру. Такая эволюция просматривается при сравнении микроструктуры разных образцов (рис.2, а и 2, б), а также разных кристаллитов в пределах одного образца (рис.2,б).

Изменение микроструктуры при отжиге сопровождается изменением электромагнитных характеристик образцов. Из таблицы видно, что отжиг при 823 К с выдержкой до 3 ч. увеличивает H_C без ухудшения остальных параметров, а с большей выдержкой – с ухудшением. Отжиг при 973 К привел к резкому ухудшению электромагнитных параметров.

Таблица 1 – Изменение периода шпинельной кристаллической решетки и электромагнитных характеристик однофазных образцов в зависимости от времени отжига на воздухе при 823 К*. Спекание при 1603, 3 ч; закалка от 1273 К

Время отжига, ч	Период кристаллической решетки, $(a \pm 0,003), \text{ \AA}$	Электромагнитные характеристики при $H_m=143 \text{ А/м}$			
		Коэрцитивная сила H_C , А/м	Полезный сигнал E_1 , мВ/вит	Помеха E_0 , мВ/вит	Квадратность петли гистерезиса E_1/E_0
0	8,498	13,5	2100	110	19,1
2	8,500	15,2	2100	90	23,4
3	8,497	17,5	2090	88	23,7
4	8,499	18,3	1900	80	23,7
15	8,496	40,5	1650	70	23,6

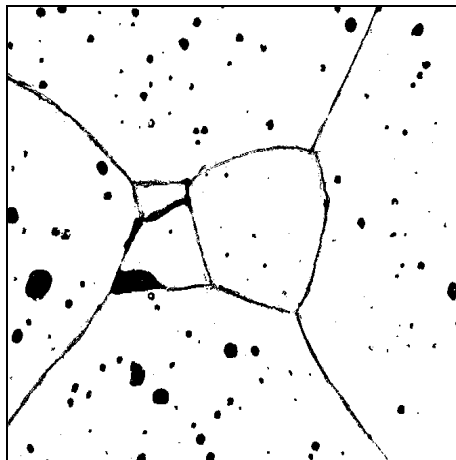


Рисунок 1 - Микроструктура однофазных образцов, закаленных от 1273 К. Спекание на воздухе при 1603 К, 3 ч.

Все образцы со вторичной микроструктурой были подвергнуты еще одному спеканию на воздухе при 1603 К в течение 0,5 ч. и закалке от 1273 К. Микроструктура всех образцов после такой термообработки имела первоначальный вид (рис.1), а магнитные свойства вернулись к исходному состоянию. Следовательно, образование вторичной структуры имеет обратимый характер.

* Представленные в табл. значения электромагнитных характеристик являются среднеарифметическими величинами десяти измеренных образцов.

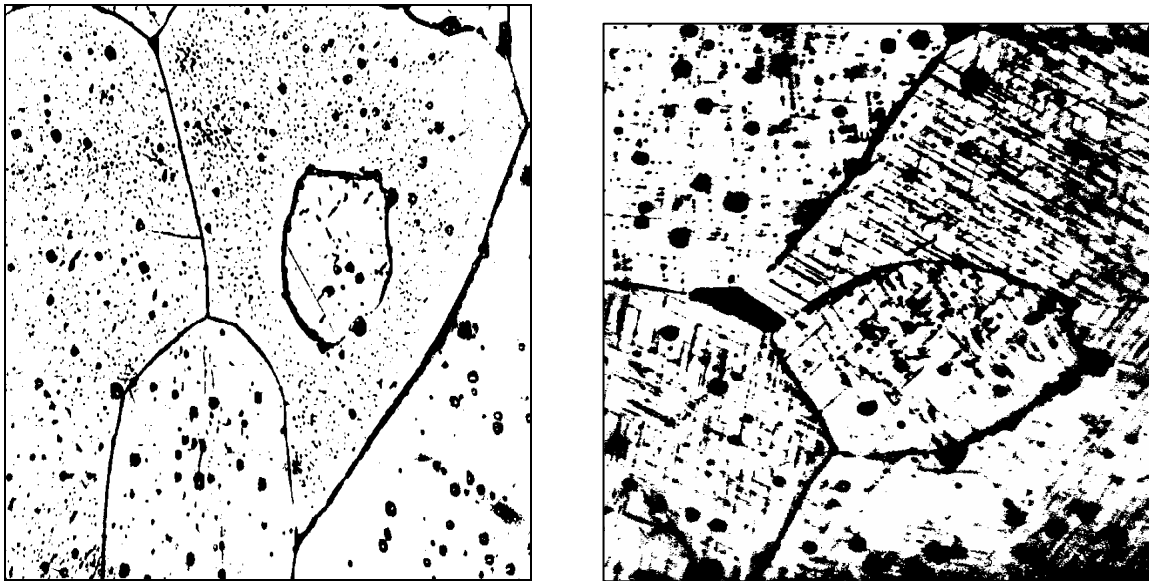
*a**б**a* – отжиг при 823К, 15 ч; *б* – отжиг при 973 К, 1 ч.

Рисунок 2 – Микроструктура однофазных образцов, прошедших низкотемпературный отжиг на воздухе. Спекание на воздухе при 1603 К, 3 ч; закалка от 1273 К

Обсуждение результатов. При перемагничивании образцов на крупных точечных (рис. 2, *a*) и сетчатых (рис. 2, *б*) микро неоднородностях возникают большие размагничивающие поля [2-5], которые резко ухудшают электромагнитные параметры (табл., отжиг 15 ч). Мелкие точечные неоднородности напротив положительно сказываются на магнитных свойствах ферритов. Объясняется это тем, что они служат центрами зарождения доменов обратной намагниченности и барьерами для смещения границ таких доменов до приложения поля определенной величины, не вызывая возникновения существенных размагничивающих полей [6, 7]. Такие неоднородности несомненно существуют в образцах, отожженных при 823 К менее 15 ч, хотя микроструктурным анализом они не были обнаружены. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что увеличение времени отжига сопровождается ростом размера неоднородностей и зависящей от этого коэрцитивной силы (табл.). При отжиге до 3 ч неоднородности, по-видимому, еще не достигают критического размера и свойства образцов не ухудшаются, хотя H_C при этом увеличивается на 30 % (табл.). Этот результат в плане поставленной в работе проблемы имеет важное значение, так как он показывает возможность увеличения % выхода годных элементов путем доведения отжигом забракованных (из-за низкой H_C) образцов до годных.

С целью практической реализации этой идеи получаемый после разбраковки элементов брак подвергли анализу. Было установлено, что годные по H_C элементы содержат брака по полезному сигналу E_1 и помехе E_0 не более 10 %. Поэтому поиск оптимальной низкотемпературной технологии вели в направлении получения максимального % выхода годных по коэрцитивной силе. При этом режим высокотемпературного спекания – (1603±20) К, 3 ч, закалка от 1273 К с противнем – считали оптимальным и не меняли.

Очевидно, что максимальный выход годных элементов возможно достичь лишь в том случае, если он будет контролироваться в процессе проведения синтеза, а параметры последнего – корректироваться. Кроме того, необходимо было исключить значительные расхождения образцов по коэрцитивной силе в зависимости от толщины

слоя и площади их засыпки в противне из-за сильной зависимости H_C от температуры и времени отжига.

Эти задачи были решены путем замены противня на вращающийся никелевый барабан емкостью 4 л. со спиралеобразными направляющими и с открывающейся заслонкой. Барабан, приваренный к никелевой трубе, загружали образцами, имеющими заниженную H_C (полученными после разбраковки на автомате или в результате пережога целых партий), а затем перемещали внутрь печи. Включали смонтированный за задней стенкой печи привод для вращения трубы с барабаном со скоростью 10 об/мин и печь, для которой устанавливали постоянную температуру, равную 823 К. При этой температуре образцы выдерживали 1 ч, после чего печь выключали и с помощью шумовки открывали заслонку и брали контрольные образцы. Затем сразу же на автомате определяли % выхода годных. После этого печь вновь включали, отжигали при заданной температуре еще 15 минут, брали образцы и определяли выход годных. Цикл повторяли через каждые 15 минут до достижения максимального % выхода годных. Далее всю партию синтезированных образцов передавали на разбраковку, а барабан загружали новой партией забракованных по H_C элементов и вновь проводили отжиг по описанному режиму. Предложенная технология позволила увеличить выход годных элементов в среднем в 1,5 раза.

Выводы. Низкотемпературный отжиг на воздухе закаленных от 1273 К образцов сопровождается формированием вторичной микроструктуры двух типов – в виде сетки и точек. Первая микроструктура обнаружена после отжига образцов при 973 К, 1 ч, а последняя – при 823 К, 15 ч. Показано, что размер точек с увеличением времени отжига растет. При отжиге до 3 ч такая микроструктура увеличивает H_C без ухудшения остальных параметров. Установление этой закономерности позволило в 1,5 раза повысить % выхода годных элементов путем доведения отжигом забракованных (из-за низкой H_C) образцов до годных.

Разработана технология, обеспечивающая одинаковый температурно-временной режим для всех образцов отжигаемой партии, а также позволяющая в процессе ее осуществления управлять выходом годных элементов через периодическую корректировку продолжительности отжига по результатам разбраковки контрольных партий образцов.

Полученные в работе результаты показывают, что вторичная микроструктура является дополнительным фактором, существенно влияющим на магнитные свойства ферритов системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O. Поэтому исследование возможности и условий ее возникновения в ферритах других систем представляется перспективным.

Список литературы

1. Зиновик М.А. Влияние условий термической обработки на структуру и функциональные свойства ферритовых элементов электроавтоматики / Зиновик М.А., Зиновик Е.В. – Кировоград: КНТУ, 2011. – С. 284-290. – (Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 24, Ч.1).
2. Рабкин Л.И. Ферриты / Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. – Л.: Энергия, 1968. – 384 с.
3. Зиновик М.А. Синтез, структурные, термодинамические и магнитные свойства многокомпонентных ферритов в системах Cu-Mn-Fe-O и Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Свердловск, 1971. – 20с.
4. Зиновик М.А. Ферриты с прямоугольной и квадратной петлей гистерезиса /. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. // Порошковая металлургия. – 2005. – №1/2. – С. 80-89.
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. К вопросу о структурных неоднородностях в ферритах и их влиянии на форму петли гистерезиса // Электронная техника. Серия Материалы. – 1974. – Вып. 3. – С. 16-22.

7. Goodenough J. Chemical Homogeneities and Square B –H Loops // J. Appl. Phys. –1965.– V. 36.– P. 2342 – 2344.

М. Зіновік, О. Зіновік

Вплив низькотемпературного відпалу на структуру і властивості феритів системи Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O

Досліджена еволюція вторинної мікроструктури і електромагнітних параметрів при варіації температури і часу відпалу запечених феритових елементів системи Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O, які використовуються в перемикаючих і логічних пристроях автоматизованих систем керування різними процесами. Встановлено утворення у зразках вторинної мікроструктури двох типів – точкової і сітчастої. Остання різко погіршує електромагнітні параметри елементів. Точкова структура виявлена у спечених при 1603 K і загартованих від 1273 K зразках, що додатково пройшли при 823 K відпал. Показано, що відпал до 3 год. супроводжується ростом коерцитивної сили H_C без погіршення інших параметрів. Це дало змогу у 1,5 рази підвищити % придатних елементів шляхом доведення відпалом забракованих (через низьку H_C) зразків до придатних. Розроблена технологія, яка забезпечує однаковий температурно-часовий режим для всіх зразків партії, що відпалюється, а також дозволяє в процесі її здійснення керувати виходом придатних елементів за допомогою періодичного коректування тривалості відпалу по результатам розбравки контрольних партій зразків.

M. Zinovik, E. Zinovik

Influence of low t^o annealing upon structure and properties of ferrites of the Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O

We have studied evolution of the secondary microstructure and electromagnetic parameters under different conditions of t^o and time of thermo treatment of annealed ferrite elements in Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O system used in commutators and logical units in automatic control systems of different processes.. Formation in secondary microstructure of elements of 2 types – spot and grid was found. The last strongly worsens elements electromagnetic properties. Spot structure was found in sintered under 1603 K and hardened under over 1273 K patterns additionally annealed under 823 K. It was shown that annealing up to 3 h gives growth of coercivity H_C not worsening other parameters. As a result portion of valid elements grew 1,5 times due to transition of rejected elements (for low H_C) by annealing into valid ones. We developed the technology that provides equal temperature time regime for all the patterns of the annealed lot making it possible to control output of valid elements via periodical correction of annealing duration according to accept / reject level of check party samples.

Получено 01.03.12