

УДК 536.37

Работа выполнена в рамках стипендии № СП-1220.2015.1 Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики.

Костишин В.Г.

Д.ф.-м.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Комлев А.С.

Аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Коробейников М.В.

К.т.н, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

Брызгин А.А.

К.т.н, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

Тимофеев А.В.

Аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ПОЛУЧЕНИЕ NI-ZN-ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ МАРКИ 2000НН МЕТОДОМ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

Получены Ni-Zn-ферриты марки 2000НН радиационно-термическим спеканием. С помощью рентгенографического анализа изучены закономерности фазовых превращений в заготовках при радиационно-термическом спекании. Подтверждена эффективность использования поверхностно-активных добавок для повышения плотности сырых заготовок и уровня параметров.

Ключевые слова: ферритовая керамика, радиационно-термическое спекание, магнитомягкие ферриты, Ni-Zn-феррит, микроструктура, рентгенографический анализ, магнитные свойства, шпинельный феррит, петля гистерезиса.

Введение

Группа ферритов общего применения включает марку 2000НН, изготавливаемых на основе никель-цинковых ферритов. Объединяющим признаком этой группы материалов является их принадлежность к высокочастотным магнитомягким ферритам, а определяющим — установление норм только на величины начальной магнитной проницаемости и тангенса угла магнитных потерь.

Изделия из ферритов этой группы нашли широкое применение в целом ряде областей техники и выпускаются в виде деталей разнообразных конфигураций и размеров (Ш-, Е-, П-образные и броневые сердечники, пластины, стержни, трубки и т.п.). Их широко применяют в слабых и сильных полях в диапазоне частот до 30 МГц в трансформаторах, дросселях, магнитных антеннах и другой аппаратуре, где нет особых требований к температурной и временной стабильности [1].

В настоящее время промышленное получение ферритов осуществляется с использованием классической керамической технологии [2]. Из ферритового порошка, синтезированного из смеси исходных ферритовых компонентов и гранулированного со связкой, прессуют изделия нужной формы, которые подвергают затем спеканию в печах при температурах от 900 до 1500°C на воздухе или в специальной газовой атмосфере [3]. Основным недостатком классической технологии является высокая энергоемкость и длительность процесса. В последние годы все больший интерес исследователей вызывает

метод радиационно-термического спекания (РТС). Особенностью этого метода является нагрев исходных компонентов или прессовок с помощью пучка ускоренных электронов и отсутствие других источников тепла. Преимущества РТС заключаются в энергосбережении, значительном сокращении времени обработки, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородности нагрева материала по всему объему, улучшении микроструктуры, улучшении функциональных свойств материалов, полученных данным методом [4, 5].

В настоящей работе технология РТС была применена для получения поликристаллического ферритового керамического материала $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Были исследованы магнитные и диэлектрические свойства феррита и его микроструктура.

Методика получения объектов исследования

Объекты исследований готовили по следующей технологии. Смесь исходных оксидов Fe_2O_3 , NiO , ZnO после двухчасового измельчения в вибрационной мельнице М-200 прокаливали в течение 5 часов при температуре 920°C в печи с вращающейся трубой «Гранула» с целью получения ферритового порошка. Синтезированный порошок в течение 2 часов измельчали в вибрационной мельнице М-200. Для активирования спекания перед измельчением в синтезированный порошок вводили механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 оксид висмута. В измельченную шихту вводили связку в виде 10% масс. 10%-го раствора поливинилового спирта и 0,1-0,4% масс цитрата триэтаноламмония с последующим гранулированием смеси протиркой через сетки 0,500 и 0,315 мм. Цитрат триэтаноламмония вводили в состав связки в качестве ПАВ для повышения плотности сырых заготовок. Гранулированный порошок прессовали в кольцевые заготовки размерами $D = 16$ мм, $d = 7$ мм, $h = 6$ мм под давлением 200 МПа. После сушки до влажности менее 0,5 % масс. сырые заготовки помещали в специально сконструированную ячейку РТС и подвергали радиационно-термической обработке (РТО) воздействием быстрых электронов (электронный ускоритель ИЛУ-6, энергия электронов 2,5 МэВ, рабочая частота резонатора 117 МГц, максимальный импульсный ток пучка 450 мА, частота повторений импульса до 50 Гц, длительность импульса тока пучка 0,5 мс). Температура образцов в процессе обработки контролировалась термопарой платина-платина-родий. С целью устранения в термопаре наводок от пучка электронов, использовался третий платиновый электрод, один конец которого был приварен к рабочему спаю, а противоположный заземлялся. В процессе обработки разную партию образцов нагревали до температуры 1000°C , 1100°C , 1200°C , 1300°C , 1400°C соответственно, и выдерживали при нужной температуре 60 минут. В итоге у нас получилось 5 кольцевых образцов спеченных в разных температурных режимах.

Плотность заготовок определяли по их массе и объему. Измерение магнитных характеристик кольцевых образцов магнитомягких материалов определяли баллистическим методом с помощью магнитоизмерительной установки МК-3Э. Напряженность постоянного магнитного поля составила 800 А/м. Измерения проводились при комнатной температуре 25°C .

Рентгенофазовый анализ объемных образцов проводился на дифрактометрах ДРОН-3М с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором и «Гайгерфлекс» фирмы «Rigaku». В последнем случае в качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с железным анодом (рабочий ток — 25 мА, напряжение — 25 кВ). Длина волны излучения 0,193728 нм. При съемке образцов использовался фильтр из Mn. Фокусировка осуществлялась по методу Брэгга-Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения производились при комнатной температуре.

Элементный анализ всех полученных образцов проводили методом электронно-зондового рентгенолокального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JSM 7800F (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ, время накопления сигнала 90 с, анализ проводили в 3-4 точках, затем полученные данные усреднялись.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При облучении в зернах керамики и порошковых компактах создаются электронные возбуждения (электроны, дырки, экситоны), они стремятся локализоваться в межфазном пространстве и там рекомбинировать с выделением энергии в виде тепла. В результате создаются градиенты температуры ΔT , которые вызывают термодиффузионные потоки, способствующие интенсификации высокотемпературных твердофазовых реакций.

Поверхность порошинок является местом стока электронных возбуждений. Последние безизлучательно рекомбинируют, что вызывает дополнительный разогрев приповерхностных областей компакта относительно его центральных частей. Возникают градиенты температуры на микроскопическом уровне, способствующие созданию термодиффузионных потоков атомов в реакцию зону, что и определяет активацию спекания компакта. Аналогично идет растворение межзеренных и поровых фаз в керамике при радиационном модифицировании.

На рис. 1 приведена характерная рентгеновская дифрактограмма сырой заготовки феррита марки 2000НН состава $\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$ из смеси исходных ферритообразующих оксидов, на рис. 2 — характерная рентгеновская дифрактограмма феррита 2000НН, изготовленного методом РТС. Как видно из данных рис. 1 и рис. 2, в обоих случаях присутствует исключительно фаза шпинели $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Расчет дифрактограмм дает одинаковые значение параметра решетки для феррита 2000НН: $a = 8,41 \text{ \AA}$.

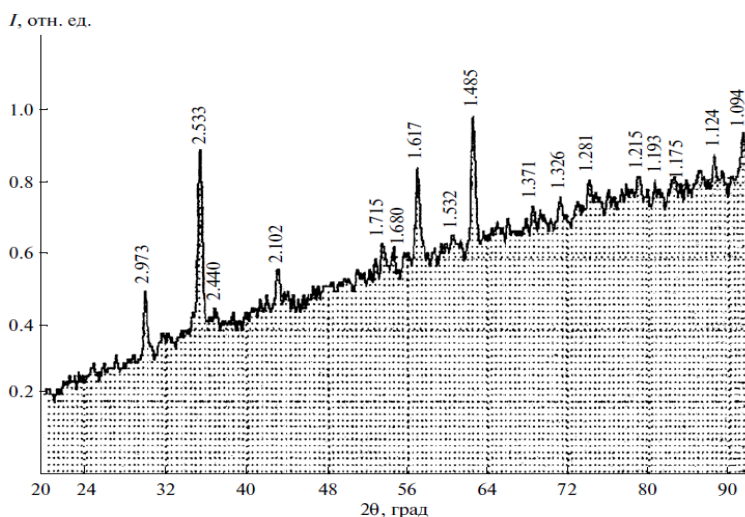


Рис. 1 — Характерная рентгеновская дифрактограмма образца сырой заготовки Ni-Zn-феррита марки 2000 НН

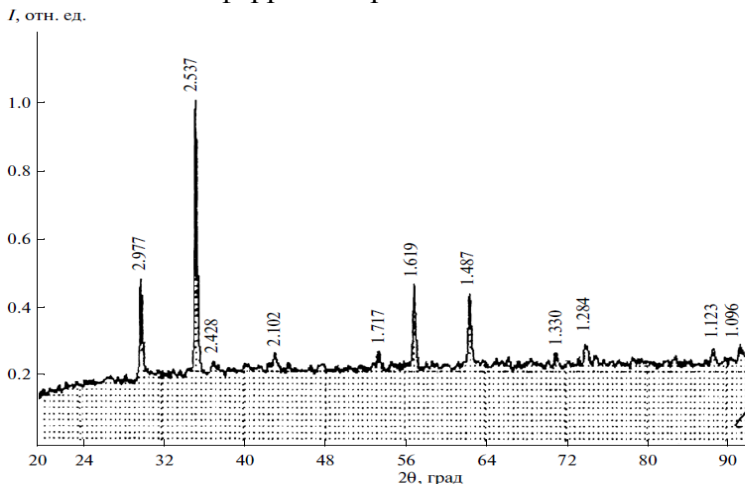


Рис. 2 — Характерная рентгеновская дифрактограмма образца Ni-Zn-феррита 2000 НН,

полученного методом РТС при температуре 1400°C

На рис. 3 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 2000НН спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1000°C.

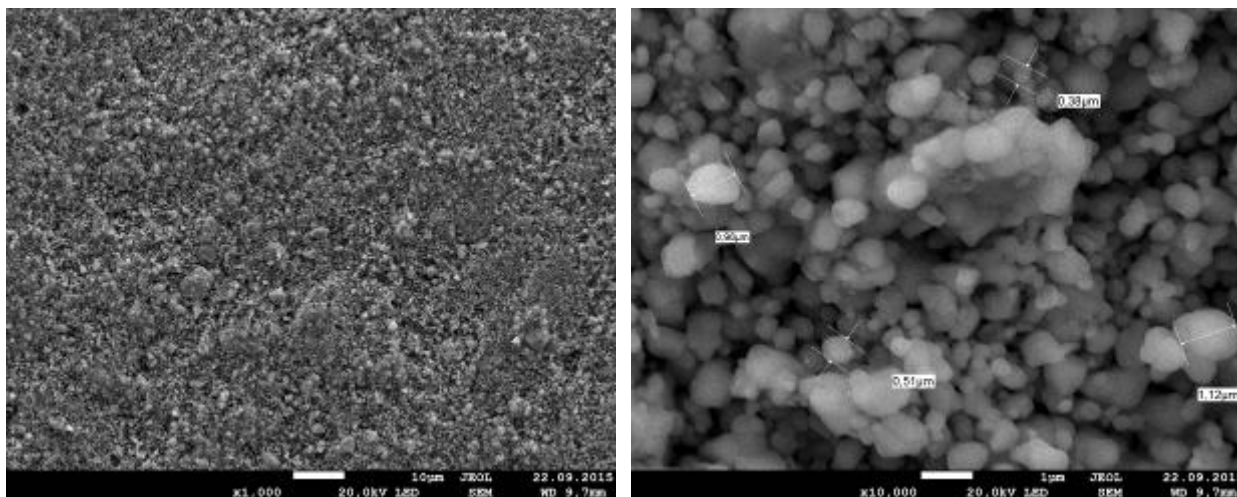


Рис.3 — Изображение СЭМ образца Ni-Zn-феррита 2000 НН, полученного методом РТС при температуре 1000°C

На рис. 4 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 2000НН, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1200°C.

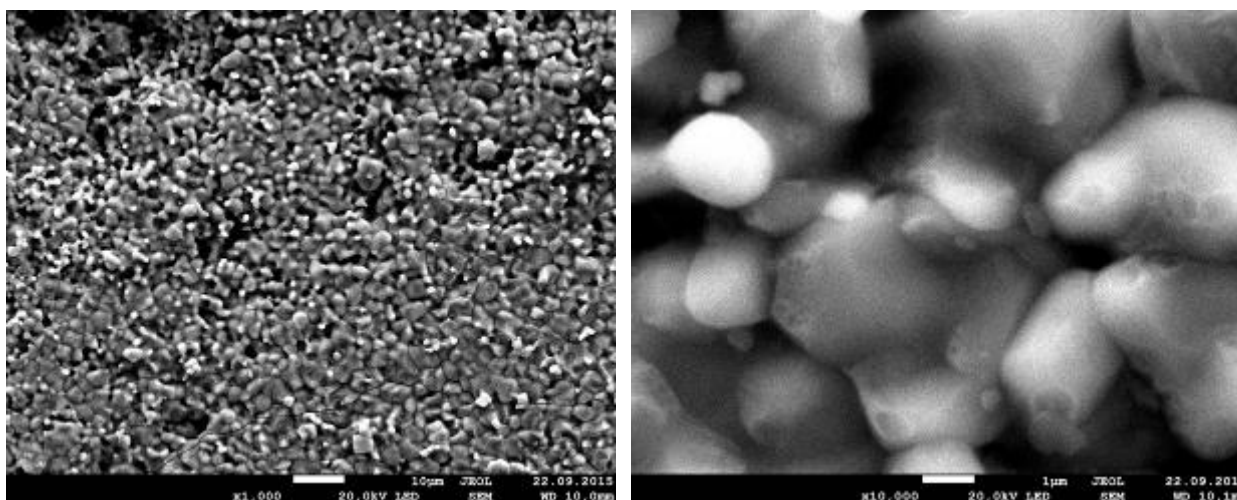


Рис.4 — Изображение СЭМ образца Ni-Zn-феррита 2000 НН, полученного методом РТС при температуре 1200°C

Известно, что большинство электромагнитных параметров ферритов (магнитная проницаемость, индукция, коэрцитивная сила, потери на гистерезис и вихревые токи и т.д.) являются структурно-чувствительными, т.е. зависят от структуры спеченного изделия. Структура спеченного изделия как дисперсной системы определяется размерами и количеством пор, неметаллических включений, размерами и формой зерен. Она образуется в процессе спекания и во многом определяется качеством и структурой сырых заготовок, полученных формованием [6, 7, 8].

Параметры микроструктуры определяют также форму петли гистерезиса. В частности, Ni-Zn-ферриты с относительно мелким зерном имеют, как правило, «косележащую» петлю гистерезиса, а более крупнозернистые — обычную S-образную, что определяет области их использования: первые, имеющие малую остаточную индукцию,

применяют в качестве сердечников катушек фильтрующих контуров связи, вторые — с большей величиной остаточной индукции и меньшими потерями на гистерезис — в силовых трансформаторах с рабочей частотой до 25 кГц.

На рис. 5 представлены петли гистерезиса при различных температурных режимах радиационно-термического спекания. Мы видим, что при РТС при 1200°C петля гистерезиса имеет S-образную форму, тогда как РТС-спекание при 1000°C дает «косележащую» петлю.

Разные температурные режимы радиационно-термического спекания оказывают влияние на магнитные характеристики Ni-Zn-ферритов марки 2000НН. Наиболее лучшие результаты получены при 1200°C. В этом можно убедиться при просмотре петли гистерезиса (рис. 5) и при изучении магнитных характеристик спеченных образцов (таблица 1). Эталон обозначен образец, полученный классической керамической технологией.

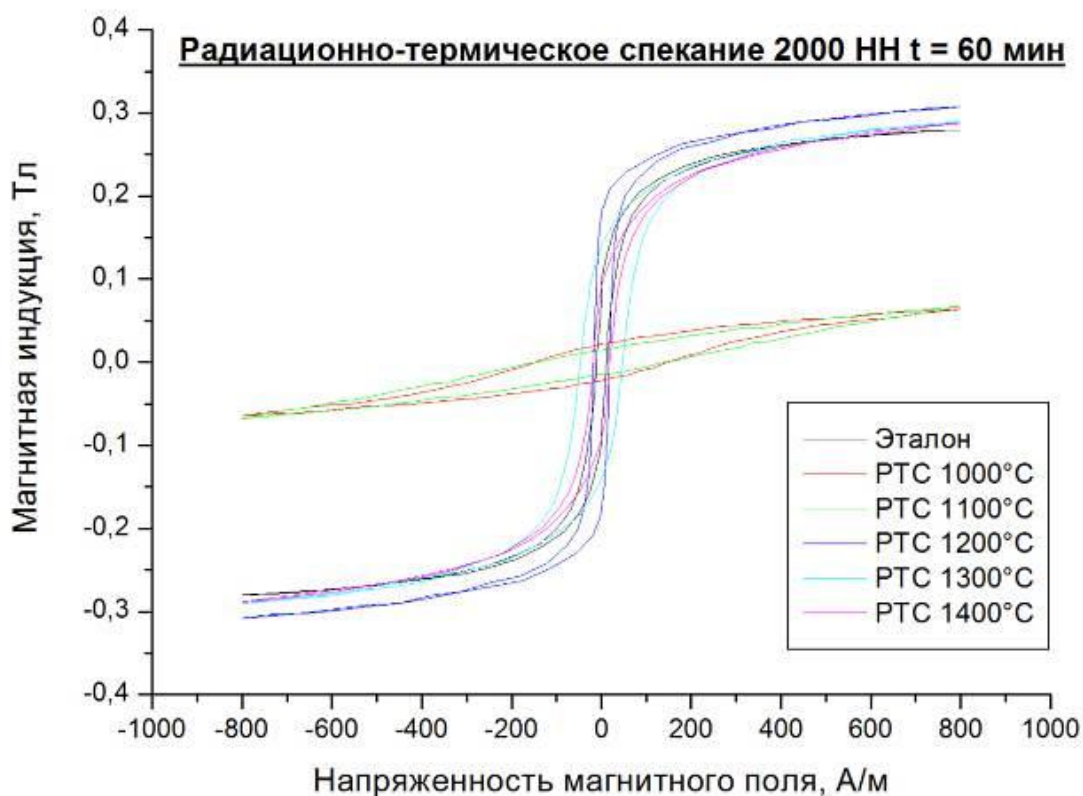


Рис. 5 — Петли гистерезиса образцов Ni-Zn-феррита 2000 НН, полученных методом радиационно-термического спекания

В таблице 1 представлены результаты влияния температуры РТС-спекания на магнитные параметры Ni-Zn-ферритов 2000НН

Таблица 1 — Магнитные характеристики Ni-Zn-ферритов марки 2000НН

Характеристики	Температура спекания радиационно-термическим методом					Классич. метод Эталон
	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	
Начальная магнитная проницаемость	-158	27	863	508	261	2000
Максимальная магнитная проницаемость	75	67	4544	1437	2237	7000
Коэрцитивная сила по индукции, Нс (А/м)	148	144	18	47	18	8
Остаточная магнитная индукция, Вг (Тл)	0.022	0.014	0.177	0.140	0.092	0.12
Прямоугольность петли	0.345	0.213	0.575	0.484	0.320	0.331

Заключение

Основное достоинство радиационно-термического спекания состоит в том, что электронный пучок не только разогревает образец до заданной температуры, но, самое главное, существенно стимулирует диффузионные процессы, снижающие температуру спекания на (100 – 200°С) и время спекания. Это приводит к следующим особенностям структуры керамики, полученной по технологии радиационно-термического спекания: низкая пористость керамики, мелкозернистая структура, оптимальное строение межзеренных границ [9].

Подобные структурные особенности обеспечивают рекордно высокие эксплуатационные свойства керамики различного функционального назначения.

Проведенные исследования подтвердили эффективность радиационно-термического спекания Ni-Zn-ферритов марки 2000НН для работы в сильных полях. Элементный анализ всех полученных образцов показал отсутствие посторонних примесей.

Исследования электромагнитных характеристик спеченных образцов Ni-Zn-ферритов показали, что наилучшие результаты получены при спекании при температуре 1300°С в течение 1 часа.

Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики может стать альтернативной технологией получения магнитномягкой ферритовой керамики по отношению классической керамической. Продемонстрированы экономические преимущества такой технологии [10].

Литература

11. Михайлова М.М., Филиппов В.В., Мусликов В.П. Магнитномягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1983. 200 с.
12. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
13. Горелик С.С., Бабич Э.А., Летюк Л.М. Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации. М.: Металлургия, 1984. 111 с.
14. Kostishin V.G., Andreev V.G., Korovushkin V.V., Chitanov D.N., Yudanov N.A., Morchenko A.T., Komlev A.S., Adamtsov A.Yu., Nikolaev A.N. Preparation of 2000NN ferrite ceramics by a complete and a short radiation-enhanced thermal sintering process // *Inorganic materials*. 2014. №50. С. 1317-1323.
15. Андреев В.Г., Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Николаев А.Н., Комлев А.С., Адамцов А.Ю. Влияние базового химического состава на свойства Ni-Zn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // *Инженерный вестник Дона*, 2013, №4 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1873
16. Курочка П.Н., Гаврилов А.В. Соотношение размера частиц в полидисперсных структурах как первый шаг к оптимизации составов композиционных вязущих // *Инженерный вестник Дона*, 2013, № 2 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1596
17. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Бибииков С.Б., Подгорная С.В., Морченко А.Т. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель-цинковых ферритов // *Известия вузов. Материалы электронной техники*, 2010. № 4. С. 18-22.
18. Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Булатов М.В., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М. Термоактивационная токовая спектроскопия электрически активных центров в эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ // *Инженерный вестник Дона*, 2012, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1403.
19. Васендина Е.А. Радиационно-термический синтез легированных литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. Томск, 2011. 167 с.
20. Kiselev B.G., Kostishin V.G., Komlev A.S., Lomonosova N.V. Substantiation of economic advantages of technology of radiation-thermal agglomeration of ferrite ceramics // *Tsvetnye Metally*. 2015. № 2015. С. 7-11.