

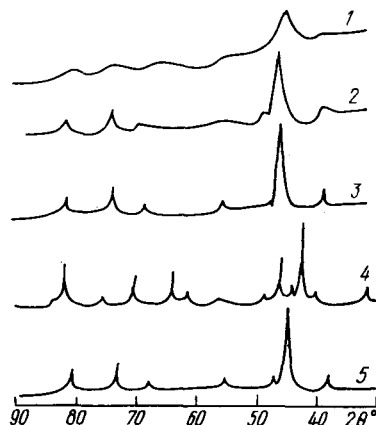
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ $Ni_{0,36}Zn_{0,64}Fe_2O_4$

Е. Б. Новосадова, А. В. Сахненко, Б. С. Хоменко,
В. П. Чалый, Р. И. Борисова, Н. В. Рухайло

В работе изучены фазовые превращения при образовании Ni—Zn ферромагнитных материалов в зависимости от условий их синтеза и термомеханической обработки и определены их физико-механические и магнитные свойства. Были использованы порошки, отвечающие по химическому составу $Ni_{0,36}Zn_{0,64}Fe_2O_4$, которые синтезировали из оксидов по общепринятой технологии [1] и из совместно осажденных гидроксидов железа (III), никеля (II) и цинка [2]. Определены рентгенофазовый состав, выход ферромагнитной фазы и область существования однофазной кубической кристаллической структуры образцов.

По данным рентгенофазового анализа (рисунок, табл. 1), порошки, полученные после термообработки совместно осажденных гидроксидов железа (III),

Дифрактограммы гидроксидных (1—3) и оксидных (4, 5) образцов: 1—60°, 6 ч; 2—100°, 6 ч; 3—1040°, 4 ч; 4—600°, 4 ч; 5—1200°, 4 ч.



никеля (II) и цинка при 60—100°, представляли собой однофазный продукт кубической кристаллической структуры типа шпинели $MgAl_2O_4$ [1] с постоянной решетки, равной 8,420—8,428 Å. Содержание в них ферромагнитной фазы, рассчитанной по результатам измерения удельной намагниченности насыщения σ_s , составляло 5,3—56,7% после обработки соответственно при 60 (1 ч) и 100° (12 ч).

Таблица 1
Влияние условий синтеза на свойства совместно осажденных порошков

Условия синтеза			Свойства порошков				
Температура, °С	Время, ч	pH	$S_{уд}$, м ² /г	d , г/см ³	a , Å	σ_s , Гс·см ³ /г	Выход ферромагнитной фазы, %
60	1	10,5	9,1	2,70		3,1	5,3
60	6	10,5	7,7	2,73	8,428	3,7	6,4
80	1	10,5	9,1	2,72	8,428	3,4	5,9
80	6	10,5	7,5	2,77	8,428	4,7	8,1
100	0,5	9,0	9,0	2,78	8,425	4,8	8,3
100	1	10,5	8,6	2,80	8,422	9,4	16,2
100	3	10,5	7,6	2,80	8,422	16,5	28,4
100	6	9,0	7,1	2,84	8,422	27,6	47,6
100	6	10,5	7,1	2,85	8,420	28,5	49,1
100	6	11,0	7,1	2,93	8,420	29,6	51,0
100	12	10,5	6,2	2,96	8,416	32,8	56,7
400	4	10,5	0,8	3,76	8,414	33,0	57,1
900	4	10,5	0,5	3,95	8,410	48,9	84,3
1000	4	10,5	—	4,93	8,405	56,9	98,1
1020	4	10,5	—	5,09	8,403	57,7	99,5
1040	4	10,5	—	5,11	8,403	58,0	100,0
1080	4	10,5	—	5,11	8,40	58,0	100,0

Электронно-микроскопические исследования показали, что это поликристаллические осадки, характеризующиеся высокой однородностью, выраженным кристаллическим ограничением и высокой дисперсностью. Средний размер их частиц 0,02—0,05 мкм. Высокая удельная поверхность образцов ($S_{уд}=6,2-9,1$ м²/г) и небольшая плотность (2,70—2,96 г/см³), связанная с несовершенством их кристаллической структуры (ср. кривые 1, 2 и 3), наличием рентгеноаморфной фазы (43—72 %), воды (8,4—12,0 %), внутренней пористости и вакантных мест в узлах кристаллической решетки, облегчали дальнейший процесс ферритообразования при последующей термообработке. Завершение указанного процесса, как и для совместно осажденных образцов $Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$ [2], происходило после термообработки при $1040 \pm 20^\circ$ ($a=8,403$ Å, $\sigma_s=58$ Гс·см³/г, содержание ферритной фазы 100 %).

Таблица 2
Влияние условий измельчения на свойства порошков оксидов

Условия измельчения		Свойства порошков		Условия измельчения		Свойства порошков	
Вид аппарата	Время, ч	$S_{уд}$, м ² /г	Размер блоков, Å	Вид аппарата	Время, ч	$S_{уд}$, м ² /г	Размер блоков, Å
Ультразвуковой диспергатор УЗВД-8	1/12	1,5	680	Вибромельница	1/12	1,2	600
	1/4	2,3	685		1/4	2,6	585
	1/2	3,0	695		1/2	3,4	575
	1	3,2	685		1	3,4	520
Шаровая мельница	1/4	0,5	605	Аттритор	1/12	1,6	620
	1/2	1,0	525		1/4	2,8	478
	1	1,3	480		1/2	5,2	390
	2	1,5	515		1	6,0	336
	24	1,5	540		2	6,0	372

Таблица 3
Свойства изделий на основе $Ni_{0,36}Zn_{0,64}Fe_2O_4$

Способ формования изделий	Свойства изделий							
	M_H , Гс/Э	B_M , Гс	H_C , Э	ρ , Ом·см	θ°	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Пористость, %	Твердость, МН/м ²
Обычное прессование [1, 5]	1000	3000	0,4	5—9·10 ⁴	110	5,0	10	75
Горячее прессование [4, 5]	1000	3200	0,3	2—6·10 ⁴	120	5,25	0,1	90
Ударное горячее деформирование:								
оксидные образцы	1560	3280	0,18	6—8·10 ⁶	120	5,23	0,3	85
гидроксидные образцы	1410	3270	0,08	2—5·10 ⁹	120	5,26	0,2	88

Примечание. Предел прочности при изгибе при обычном прессовании составляет 11,0 ГН/м², во всех остальных случаях — 12,5 ГН/м².

При синтезе $Ni_{0,36}Zn_{0,64}Fe_2O_4$ из оксидов однородность и высокую дисперсность исходной шихты стремились достичь путем тщательного ее перемешивания и измельчения. Для этого применяли различные аппараты (вибро- и шаровую мельницы, аттритор и ультразвуковой диспергатор [1]). Результаты определения удельной поверхности (методом БЭТ [1]) и размеры блоков, рассчитанные по данным рентгенографических исследований по методике [3], приведены в табл. 2. Наиболее интенсивное измельчение шихты наблюдалось при диспергировании в аттриторе. Высокие значения $S_{уд}=6,0$ м²/г достигались после 1 ч помола в нем. Напротив, даже длительный помол (24 ч) в шаровой мельнице не приводил к существенному измельчению ($S_{уд}=1,5$ м²/г), по данным микроскопических исследований, порошки оставались относительно крупнозернистыми (ср. размер зерна 1,2 мкм) и

неправильной формы. С увеличением длительности помола наряду с повышением удельной поверхности порошков и уменьшением размера их частиц возрастала степень их неоднородности по гранулометрическому составу, а разброс между минимальными и максимальными размерами частиц порошка увеличивался в 10 раз.

В отличие от гидроксидных образцов (см. рисунок) заметное ферритообразование в оксидной системе происходило только после обработки при сравнительно высокой температуре ($\geq 650^\circ$). Содержание ферромагнитной фазы в образцах, прокаленных при 800, 950 и 1050°, составляло 8,7, 38,5 и 89,7 % соответственно. Завершение этого процесса происходило при $1220 \pm 40^\circ$ (4 ч).

Результаты исследования свойств ферритовых изделий, полученных на основе оксидных и гидроксидных порошков, приведены в табл. 3. Шихту уплотняли не традиционным способом [1], а методом ударного горячего деформирования (УГД) [4]. Термообработку изделий проводили после УГД. Для сравнения в табл. 3 представлены также результаты испытания спеченных образцов, полученных из оксидной шихты при использовании других методов формования изделий: так называемого холодного прессования в жестких пресс-формах [1] и горячего прессования [4].

Физико-механические параметры исследовали на образцах в виде дисков размером $22 \times 5 \pm 1$ мм. Плотность и пористость определяли методом гидростатического взвешивания [5], микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3, а предел прочности на разрыв — с помощью установки РМ-101. Магнитные параметры (магнитную проницаемость M_n , индукцию B_m , коэрцитивную силу H_c) измеряли на изделиях в виде колец размером $12 \times 6 \times 6 \pm 0,1$ мм с помощью баллистической установки БУ-3, а удельное электросопротивление (ρ) определяли на приборе типа «Терамен III» (ГДР).

Анализ табл. 3 показал, что при использовании метода УГД получены ферритовые изделия с низкой пористостью (0,2—0,3 %), высокими значениями плотности ($5,23—5,26 \cdot 10^3$ кг/м³), твердости (85—88 МН/м²), магнитной проницаемости (1410—1560 Гс/Э), индукции (3280 Гс) и удельного электросопротивления ($10^6—10^9$ Ом·см) и низкой коэрцитивной силой (0,08—0,18 Э). Они выгодно отличались по всем измеренным параметрам (особенно гидроксидные образцы) от обычных спеченных изделий, полученных при холодном прессовании, и превосходили по магнитным характеристикам горячепрессованные аналоги.

1. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов.— М.: Металлургия, 1979.—472 с.
2. Новосадова Е. Б., Чалый В. П. Образование $Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$ из гидроокисей металлов.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 5, с. 503—505.
3. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ.— М.: Изд-во МГУ, 1976.—232 с.
4. Семенов Б. И., Рыбкина Г. И. Плотные ферриты для радиоэлектронных устройств.— Изв. вузов. Машиностроение, 1978, № 3, с. 118—120.
5. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии.— Киев: Изд-во АН УССР, 1963.—420 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
5 апреля 1982 г.