

УДК 631.227:681.311

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

Кировоградский национальный технический университет

Условия образования и эволюции вторичной микроструктуры в ферритах системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O

С помощью микроструктурного анализа исследованы условия образования, эволюции и исчезновения вторичной микроструктуры. Установлено, что она образуется в окисленных образцах при 823-1223 К в процессе охлаждения на воздухе от температуры обжига или в результате отжига закаленных образцов на воздухе и при 773-1223 – в вакууме. Вторичная микроструктура обратима: повторный высокотемпературный обжиг приводит к её исчезновению. При отжиге в области температур 773-823 К формируется точечная микроструктура, которая при повышении температуры эволюционирует в линии, а последние в сетчатую структуру.

феррит, первичная и вторичная микроструктуры, обжиг, закалка, отжиг, микрошлифы, микрофотографии

При высокотемпературном обжиге образцов формируется первичная микроструктура в виде поликристаллов. Она легко выявляется с помощью оптического микроскопа на микрошлифах, подвергнутых химическому травлению [1]. Повторные термообработки спеченных образцов не приводят к её исчезновению, поэтому первичная микроструктура является необратимой.

Вторичная микроструктура* формируется внутри кристаллитов и выявляется под микроскопом в виде фигур травления. В зависимости от режимов термообработки вторичная микроструктура может изменяться по форме и размерам или вовсе исчезать. Поэтому, в отличие от первичной, она является обратимой. Такая особенность вторичной микроструктуры позволяет изменять электромагнитные параметры в широких пределах и доводить бракованные изделия до годных. В частности, в производстве элементов памяти для переключающих и логических устройств таким путем достигнуто значительное снижение брака [3].

Вторичная микроструктура изучалась в работах [2, 3] в связи с поиском технологии, позволяющей повысить выход годных изделий (элементов).

Несмотря на важное прикладное значение такой микроструктуры системных исследований условий её образования не проводилось. Восполнение этого пробела – цель настоящей работы.

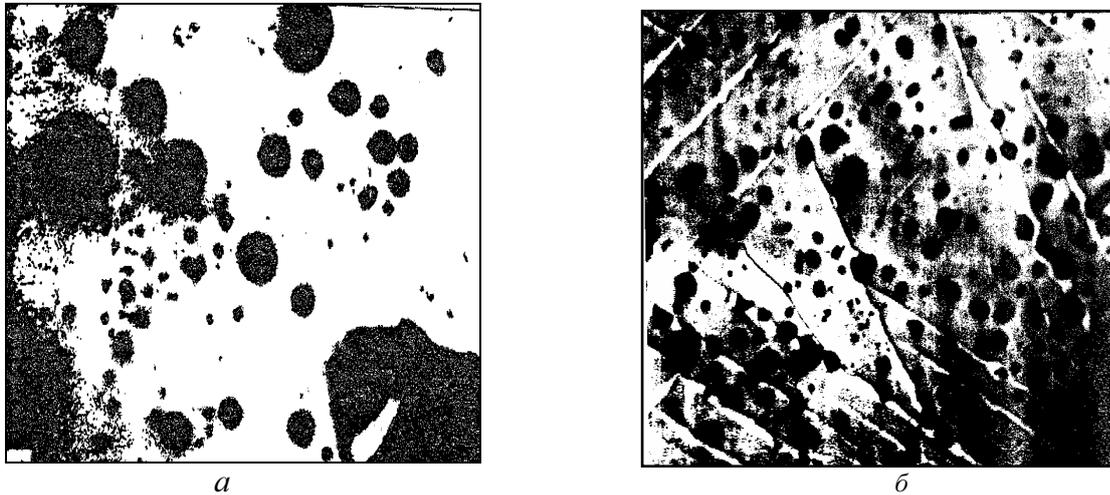
Объектом исследования являлись элементы памяти (образцы торроидальной формы с размерами 3,1×1,5×1,4 мм) стандартизированной марки 0,16 Вт состава $(\text{MgFe}_2\text{O}_4)_{0,203}(\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0,299}(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{0,252}(\text{CaFe}_2\text{O}_4)_{0,068}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4)_{0,178}$ (1), которые используются в промышленности и сельском хозяйстве при создании автоматизированных систем управления различными процессами.

© М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик, 2012

* Впервые вторичная микроструктура в ферритах обнаружена Зиновиком М.А. [2].

Подготовка образцов и методы исследования не отличались от описанных в работе [3].

Результаты исследований и их обсуждение. Исследование полированных шлифов экспериментальных образцов, прошедших различные термообработки, не показало каких-либо особенностей микроструктуры. Во всех случаях под микроскопом наблюдалось белое поле феррита, покрытое черными пятнами (порами) (рис.1,*а*).



а – однофазный образец состава (1); *б* – двухфазный (шпинель+ M_2O_3 ($M= Fe+Mn$)) образец состава $MnFe_2O_4$

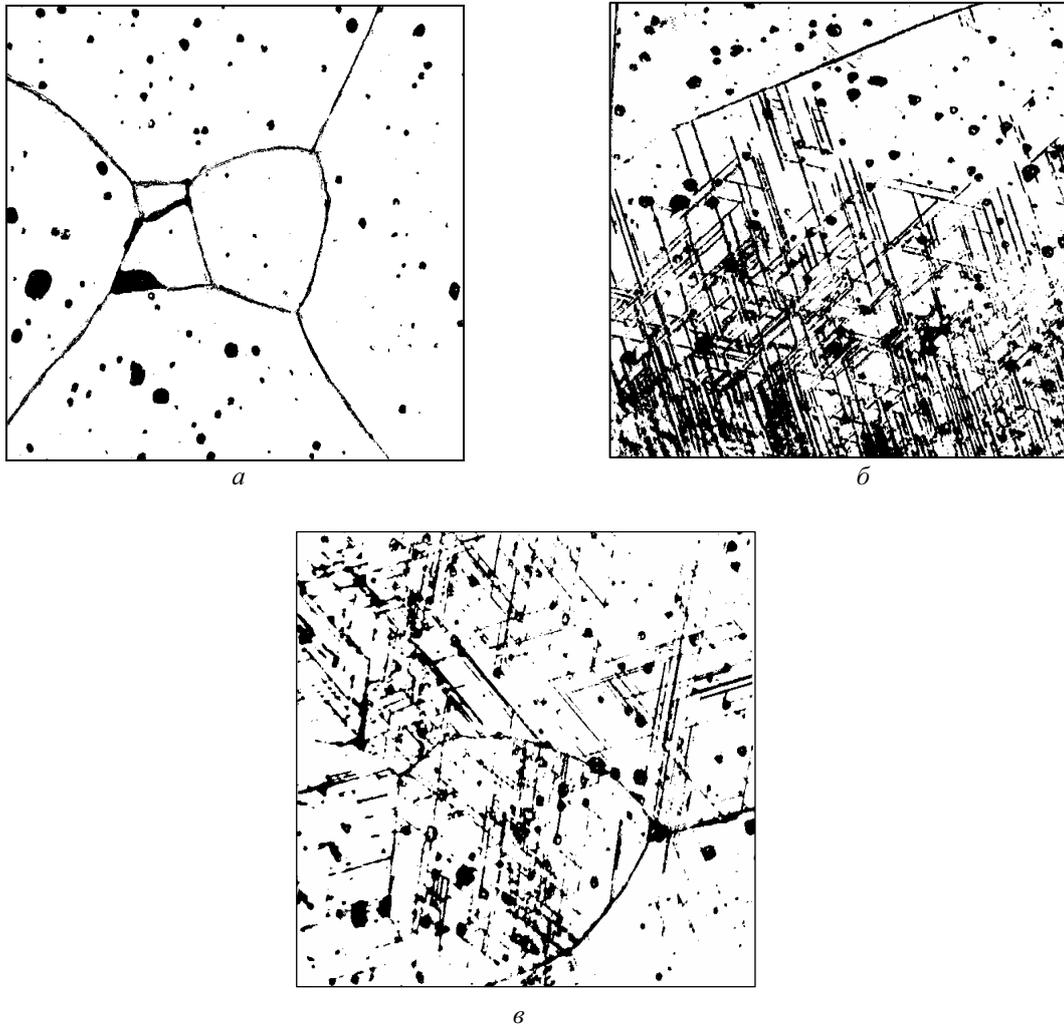
Рисунок 1– Микроструктура полированных образцов до травления кислотой

Все образцы были однофазными. Дополнительная фаза, которая предположительно могла образоваться вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} и распада $Mn^{2+}Fe_2O_4$, $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$, легко была бы обнаружена. Это подтверждает рис. 1,*б*, на котором хорошо видна вторая фаза M_2O_3 ($M= Fe+Mn$) в виде белых иглоподобных образований, возникающих при окислении и распаде феррита марганца в процессе медленного охлаждения на воздухе. Гомогенность образцов состава (1) подтверждается также и рентгенофазовым анализом [4]. В то же время магнитные свойства образцов в зависимости от условий термообработки изменяются в широких пределах [5]. Причиной этого является образование вторичной микроструктуры различного характера, которая выявляется на микрошлифах путем травления 5%-м водным раствором плавиковой кислоты (рис.2 – 4). В работе [6] показано, что окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ в феррите состава (1) протекает во время охлаждения при сохранении однофазного состояния и сопровождается формированием дефектной шпинели с катионными вакансиями типа $M_3O_{4+\gamma}$. Вторичная микроструктура представляет собой участки шпинели с такой дефектностью, которые, по сравнению с матрицей феррита, естественно легче поддаются травлению кислотой.

Для образцов, закаленных в интервале 1273 К – температура обжига, а также медленно охлажденных до комнатной температуры в вакууме, характерна обычная первичная микроструктура с четко выраженными границами поликристаллов (рис. 2, *а*). Величина их находится в пределах 0,02 – 0,15 мм. Образцы же, закаленные при температурах, меньших 1273 К, показали после травления «сетку», которая возникает на поверхности (рис.2, *б*), а при дальнейшем охлаждении на воздухе распространяется во всем объеме образцов (рис. 2, *в*). Магнитные свойства при этом резко ухудшаются

[5]. Следовательно, образование вторичной микроструктуры связано с окислением образцов.

Низкотемпературный отжиг при 673 К в течение 20 часов на воздухе и в вакууме не изменил исходную микроструктуру образцов независимо от температуры их закалки и способа охлаждения после высокотемпературного обжига. Магнитные свойства закаленных элементов при этом несколько повысились за счёт снятия возникших при закалке механических напряжений [3].



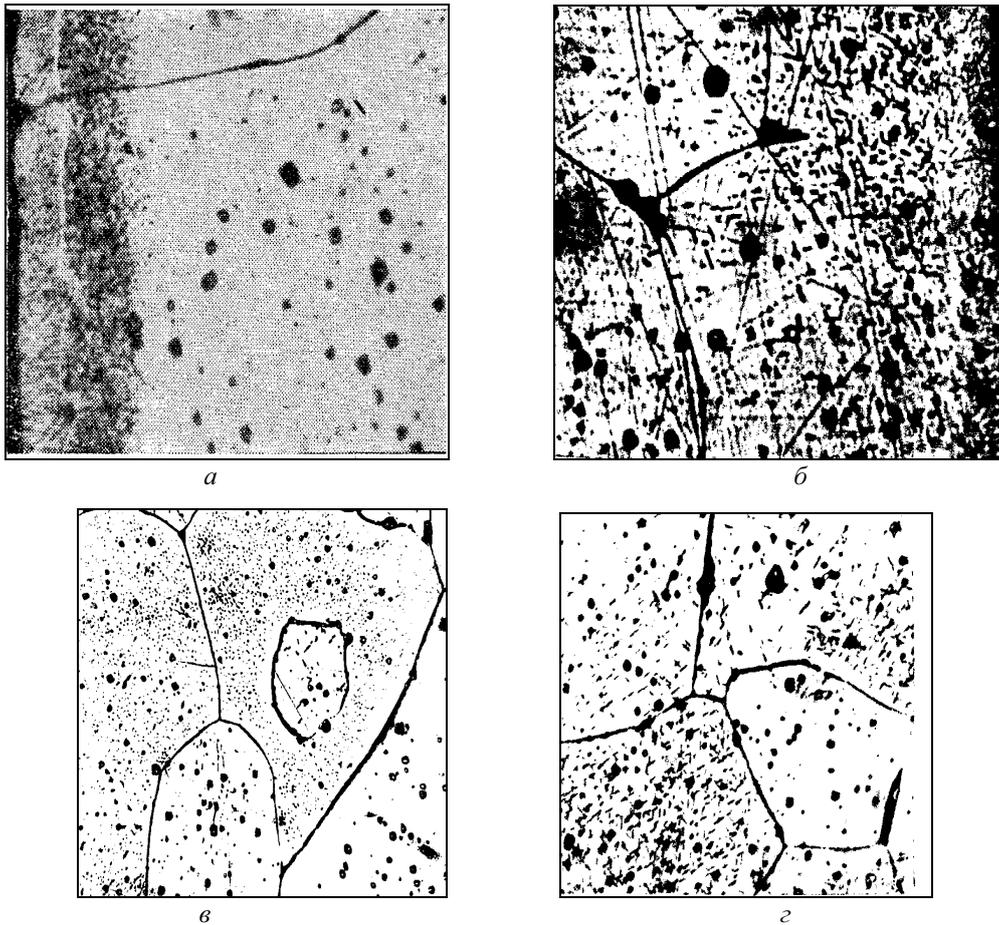
a – закалка от 1273К; *б* – закалка от 1223 К; *в*– охлаждение на воздухе с печью до комнатной температуры

Рисунок 2 – Микроструктура однофазных образцов, прошедших обжиг на воздухе при 1603 К, 3 ч.

Повышение температуры отжига спеченных образцов до 823 К вызвало образование вторичной микроструктуры (рис. 3). Для образцов, закаленных на воздухе вместе никелевой пластиной от 1603 К и отожженных при 823 К, фигуры травления возникают на поверхности (рис.3, *a*, *б*), а от 1273 К – и в объеме образца (рис.3, *в*, *г*). Они характеризуются менее протяженными образованиями, чем показанные на рис.2, *б*, *в*.

Характерно, что спеченные при высокой температуре образцы в процессе низкотемпературного отжига до 1073 К не изменяют своей массы, то есть не окисляются.

Отжиг на воздухе при 873 К привел к образованию микроструктуры, аналогичной показанной на рис. 3, б, г. Интересно, что и магнитные свойства при этом изменились так же, как после отжига в вакууме при 823 К, к которому относятся рисунки 3, б, г [5]. Из этого следует вывод о том, что в отсутствие атмосферного давления (в вакууме) вторичная микроструктура возникает при меньшей (~ на 50°) температуре отжига. Этот результат можно объяснить тем, что атмосферное давление, так же как и снижение температуры, уменьшает подвижность участков с повышенной дефектностью и тормозит их ассоциацию.



а, б – закалка от 1603К (*а* – отжиг на воздухе, *б* – в вакууме);
в, г – закалка от 1273К (*в* – отжиг на воздухе, *г* – в вакууме)

Рисунок 3 – Микроструктура закаленных образцов (обжиг на воздухе при 1603К, 3ч.), а затем отожженных при 823К, 15ч.

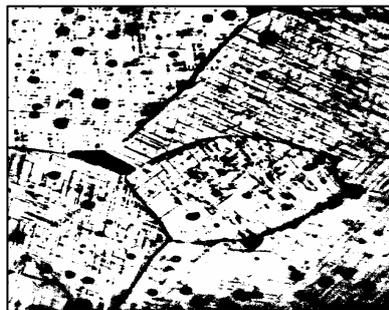


Рисунок 4 – Микроструктура закаленного от 1273К образца (обжиг при 1603К, 3ч.), а затем отожженного на воздухе при 973К, 1ч.

Дальнейшее повышение температуры низкотемпературного отжига способствовало образованию сетчатой микроструктуры.

На рис. 4 хорошо видно, что точечные образования постепенно сливаются, возникают линии, характерные для рис. 2, б, в. Магнитные свойства этих образцов также аналогичны медленно охлажденным на воздухе образцам [5].

После всех рассмотренных выше термообработок при 1603 К в течение 0,5 часа и закалены от 1473 К перемещением никелевой пластины из печи на воздух микроструктура всех образцов после этого обжига соответствовала первоначальной (рис. 2, а). Магнитные свойства образцов также отвечали исходному состоянию [5, 7]. Следовательно, образование вторичной микроструктуры имеет обратимый характер.

Выводы. Вторичная микроструктура образуется: 1) в образцах прошедших высокотемпературное окисление; 2) в области температур 823 -1223 К при охлаждении на воздухе от температуры обжига или в результате отжига закаленных образцов на воздухе и при 773 – 1223 К – в вакууме.

Вторичная микроструктура обратима: при повторном высокотемпературном обжиге она полностью исчезает.

Повышение температуры отжига сопровождается эволюцией вторичной микроструктуры: при 773 -823 К формируется точечная структура в виде беспорядочно расположенных внутри кристаллитов точек, которые при повышении температуры вначале выстраиваются и сливаются в линии, а затем линии образуют сетчатую структуру. Обратный процесс не возможен: получить точечную структуру из сетчатой нельзя.

Список литературы

1. Рабкин Л.И. Ферриты / Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. – Л.: Энергия, 1968. –384 с.
2. Зиновик М.А. Синтез, структурные, термодинамические и магнитные свойства многокомпонентных ферритов в системах Cu-Mn-Fe-O и Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Свердловск, АН СССР.- Институт электрохимии, 1971. – 145с.
3. Зиновик М.А. Влияние условий термической обработки на структуру и функциональные свойства ферритовых элементов электроавтоматики / Зиновик М.А., Зиновик Е.В. – Кіровоград: КНТУ, 2011. – С. 284-290. – (Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 24, Ч.1).
4. Щепеткин А.А. Влияние термообработки на кристаллическую структуру и свойства магниймарганцевых ферритов / Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Деулин М.И., Чуфаров Г.И.// Изв. АН СССР, Неорганич. материалы. – 1969. – Т.5, №7. – С.1259-1263.
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. Ферриты с прямоугольной и квадратной петлей гистерезиса / Зиновик М.А, Зиновик Е.В. // Порошковая металлургия. – 2005. – №1/2. – С. 80-89.
7. Зиновик М.А. О природе спонтанной прямоугольной и квадратной петель магнитного гистерезиса ферритов /Зиновик М.А, Зиновик Е.В. // Российская АН, Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №5. – С.617 – 624.

М. Зиновік, О. Зиновік

Умови утворення і еволюції вторинної микроструктури у феритах системи Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O

За допомогою микроструктурного аналізу досліджено умови утворення, еволюції і зникнення вторинної микроструктури. Встановлено, що вона утворюється в окислених зразках при 823-1223 К в процесі охолодження на повітрі від температури випалення або в результаті відпалу загартованих зразків на повітрі і при 773-1223 - у вакуумі. Вторинна микроструктура обратима: повторне високотемпературне випалення призводить до її зникнення. При відпалі в ділянці температур 773-823 К формується точкова микроструктура, яка при підвищенні температури еволюціонує в лінії, а останні в сітчасту структуру.

M. Zinovik, E. Zinovik

Conditions of forming and evolution of secondary microstructure in ferrites of Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O system

We have studied by microstructural analysis conditions of forming evolution and vanishing of secondary microstructure. It was found that it is formed in oxidized patterns under 823 – 1223 K in vacuum. Secondary microstructure is reversible: secondary high temperature kilning leads to its vanishing. During annealing under 773 – 1223 K spot microstructure is formed that under temperature rising evolutionizes in lines and the last into netted structure.

Получено 20.09.12

УДК 631.33: 631.58

О.Р. Лузан, асп., В.М. Сало, проф. д-р техн. наук, П.Г. Лузан, доц., канд. техн. наук
Кіровоградський національний технічний університет

О.М. Гайденко, ст.наук.співроб., канд. техн. наук
Кіровоградська державна сільськогосподарська дослідна станція

Полеві випробовування експериментальної сівалки прямого посіву зернових культур

Наведено результати польових випробовувань експериментальної сівалки прямого посіву зернових культур. Підтверджено ефективність застосування посівної секції з сошниками, які мають гострий кут входження в ґрунт. Визначено головні агротехнічні показники роботи посівного агрегату.
сівалка, посівна секція, сошник, рослинні рештки, зернові культури, no-till, стеблевідвід

Інтенсивні технології вирощування сільськогосподарських культур, які були найбільш поширені в кінці ХХ століття привели до підвищення небезпечних ерозійних процесів, наслідком чого стало значне зниження природної родючості ґрунтів. Пошук шляхів вирішення проблеми привів до застосування енергоощадних і безпечних з екологічної точки зору, так званих, no-till технологій. Такі технології замінюють традиційні підходи до вирощування сільськогосподарських культур і в даний час вони отримують широке розповсюдження на українських полях [1, 2, 3].

Великий інтерес до сівби без попереднього обробітку ґрунту привів до появи на ринку сільськогосподарської техніки надмірно великої кількості сівалок прямого посіву, так як вони є головною машиною у механізованих no-till технологіях вирощування сільськогосподарських культур. Такі машини, в більшості імпортного виробництва, не завжди адаптуються до умов роботи на наших ґрунтах, не повністю забезпечують агротехнічні і екологічні вимоги, мають високу вартість, питому металоємність, що не дозволяє отримати бажаний ефект сільськогосподарським виробникам від застосування таких технологій [4]. Актуальною стає задача створення порівняно недорогих сівалок прямого посіву, які б не мали наведених вище недоліків.

Проведені теоретичні дослідження [5, 6] започаткували вирішення проблеми надмірної ваги посівних машин для сівби по необробленому полю. Визначені напрями вдосконалення і обґрунтовані основні конструктивні параметри стеблевідводу сошника