

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 47, вып. 4

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

КИЕВ — 1981

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТОВ

Чалый В. П., Новицкая Г. Н., Роженко С. П., Василега Н. Д.,
Фоменко В. В., Волконская А. И.

Изучено влияние термообработки на размер частиц (агрегатов) шихты литийсодержащих ферритов в температурном интервале 100—950 °.

Получение материалов с требуемыми параметрами магнитных характеристик невозможно без глубокого и всестороннего изучения процессов, связанных с формированием и перестройкой магнитоупорядоченных структур. Свойства ферритов зависят в основном от состава материала и однородности его микроструктуры. Последняя же определяется условиями синтеза ферритовой шихты. Наилучшим сырьем для изготовления спеченных ферритовых изделий с хорошо воспроизводимыми характеристиками являются химически однородные, высокодисперсные, активные порошки. В настоящее время для их синтеза широко используют соосажденные контактные соединения. Метод соосаждения и последующей термообработки контактных соединений позволяет получать химически однородные порошки алюминатов, титанатов, хромитов, ферритов и других материалов новой техники [1]. В частности, в технологии ферритов широко применяется шихта, получаемая по методу совместного осаждения гидроксидов, разработанному автором [2]. Для получения литийсодержащих ферритов применялся комбинированный способ [3], так как гидроксид лития при совместном осаждении в осадок не выпадает.

Для исследования были взяты три следующие системы: $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) - \text{MnCO}_3 - \text{LiHCO}_3$ — исходная базисная шихта I; $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) - \text{MnCO}_3 - \text{LiHCO}_3 - \text{NH}_4\text{VO}_3$ — шихта II; $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) - \text{MnCO}_3 - \text{LiHCO}_3 - \text{Zr}(\text{OH})_4 - \text{V}(\text{OH})_3 - \text{LiF}$ — шихта III. Системы I—III изучены нами ранее методами дериватографии, рентгенографии, измерения удельной намагниченности насыщения [4]. Так как магнитные параметры (начальная проницаемость и коэффициенты потерь) при прочих равных условиях определяются не только плотностью материала, но и величиной, формой и степенью совершенства отдельных зерен (кристаллов), необходимо было изучить влияние условий синтеза и термообработки на форму и размер частиц в ферритовой шихте и кристаллических зерен в готовых изделиях ферритов.

Ферритовую шихту, высушенную при 100—110°, подвергали термообработке в электропечи 3 ч в интервале температур 100—950° с последующей закалкой на воздухе. Размер и форму частиц изучали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8М с увеличением $\times 240$. Поскольку шихты систем I и II близки по составу и отличаются лишь наличием для систем II $\sim 1\%$ V_2O_5 , то и поведение их в аналогичных условиях почти идентично. Поэтому приводим результаты исследования порошков системы II и III. На рис. 1 (а—г) приведены

микрофотографии порошков системы I после отжига при 100, 400, 750 и 950° соответственно. Уже при 100° (см. рис. 1, а) наблюдается кристаллизация продукта термообработки. На фоне черного порошка отчетливо видны две кристаллические модификации: оранжевые кристаллы почти кубической и красные — игольчатой формы (FeO(OH) и Fe₂O₃ соответственно), согласно [4]. Продукт термообработки неоднородный вплоть до 400°; содержит монокристаллики и агрегированные частицы, которые легко разрушаются. Блестящие, как бы оплавленные

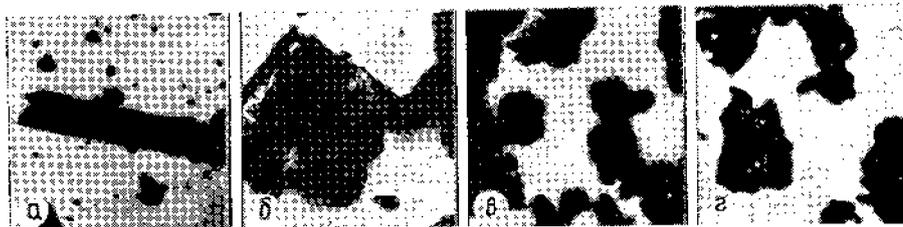


Рис. 1. Микроструктура порошка феррита (шихта II), прокаленного при температурах: а — 100; б — 400; в — 750; г — 950° (×240).

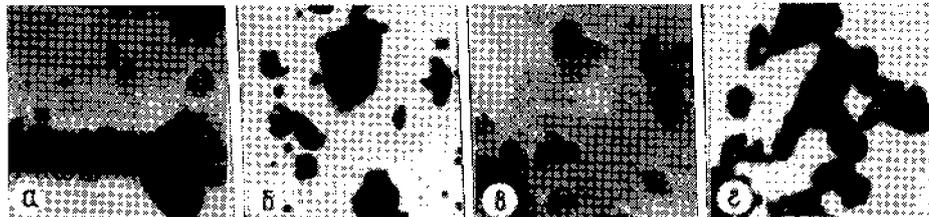


Рис. 2. Микроструктура порошка феррита (шихта III), прокаленного при температурах: а — 100; б — 400; в — 750; г — 950° (×240).

слитки, свидетельствуют о начале образования шпинелидной фазы. С повышением температуры до 500—600° продукт термообработки более сыпуч, агрегаты легко разрушаются из-за интенсивного образования шпинелида [3] и вследствие этого частицы шихты становятся более однородными по размеру и форме. Шихта, отожженная при 750°, имеет частицы сравнимых размеров (см. рис. 1, в). При дальнейшей термообработке вплоть до 850° существенного изменения микроструктуры продукта не происходит. Средний размер частиц 2—5 мкм. С повышением температуры до 950° (см. рис. 1, г) начинается распад шпинелидной фазы и вследствие этого интенсивно образуются неустойчивые кристаллические агрегаты.

На рис. 2 (а—г) зафиксировано поведение шихты феррита марки 7ВТ при различной термообработке. Как и для ферритовой шихты марки 4ВТ, при отжиге продукта от 100 до 400° наблюдается его неоднородность — наряду с темным порошком имеются монокристаллики (различные модификации FeO(OH) и Fe₂O₃) вплоть до 500°. Лишь при 500° продукт становится однофазным. В интервале температур 100—500° легко образуются агрегаты, которые разрушаются с повышением температуры. При 600—700° происходит интенсивное образование шпинелидной фазы, при 700—750° частицы выравниваются по размеру, а агрегаты, если и образуются, то легко разрушаются. Частицы достаточно однородны по размеру, последний же для неагрегированных частиц составляет 1—3 мкм.

Сравнивая поведение шихты II и шихты III при одних и тех же температурах термообработки, отмечаем, что в интервале 100—400°

оба продукта неоднородны и мало отличаются по составу. С повышением температуры для шихты III наблюдается более высокая однородность в размерах частиц по сравнению с таковыми для шихты II и несколько меньший размер неагрегированных частиц (1—3 и 2—5 мкм соответственно) при одних и тех же условиях термообработки.

Для сравнительного изучения размера и формы зерен в ферритовых изделиях получали шихту II по керамической и гидроксидно-карбонатной технологиям. Шихту подвергали предварительному обжигу

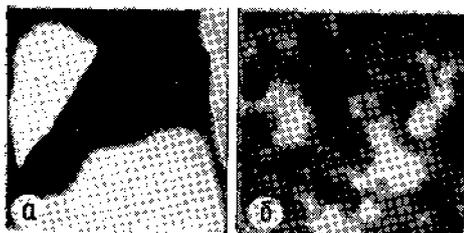


Рис. 3. Микроструктура ферритов-изделий (шихта II), изготовленных: а — по гидроксидно-карбонатной; б — по керамической технологиям ($\times 360$).

при температуре 750° три часа. Спрессованные пластинки-изделия спекали в муфельной печи при 900° в течение часа. Пластинки-шлифы приготавливали по стандартной методике. Снимки шлифов получены на оптическом микроскопе МИМ-8М при увеличении $\times 360$. Сравнив поверхность изделий, полученных по керамической и гидроксидно-карбонатной технологиям (рис. 3, а, б), следует отметить, что в первом случае поверхность неоднородная, кристаллические зерна плохо сформированы; это, по-видимому, связано с еще неполной ферритизацией продукта. В изделии, изготовленном по гидроксидно-карбонатной технологии, поверхность однородная с четко сформированными кристаллическими зернами, что свидетельствует об образовании шпинелида — единственной фазы при этой температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голуб А. М. Образование так называемых контактных соединений и синтез термостойких веществ.— ЖОХ, 1974, 44, № 2, с. 341—347.
2. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 160 с.
3. А. с. 431966 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1974, № 22.
4. Чалый В. П., Роженко С. П., Новицкая Г. Н., Василега Н. Д., Маринская О. В. Изучение влияния легирующих добавок на свойства литийсодержащих ферритов.— Укр. хим. ж., 1980, 46, № 7, с. 684—687.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
30 мая 1979 г.