

- тическим сильноточным электронным пучком // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 1. – С. 16–21.
4. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытании на микротвердость. – Кишинев: Штиинца, 1972. – 235 с.
 5. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. – Кишинев: Штиинца, 1986. – 293 с.
 6. Мотт Б.В. Испытания на микротвердость микровдавливанием. – М.: Металлургиздат, 1960. – 134 с.
 7. Осипов В.Н., Гуринов В.Н., Деркаченко Л.И., Зимкин И.Н. Анизотропия и масштабный эффект в микротвердости кристаллов сверхпроводящих фаз на основе висмута // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – № 5. – С. 850–853.
 8. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Казаров Р.Э., Ломидзе И.Д., Ратиани Т.К. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71–74.
 9. Frohlich F., Graw P., Grellmann W. Performance and Analysis of Recording Microhardness Tests // Phys. Stat. Sol. (a). – 1977. – V. 42. – № 1. – P. 79–89.
 10. Пат. 2243533 РФ. МКИ G01N 1/28, 23/00. Способ выявления микроструктуры керамических материалов / А.П. Суржинов, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, А.В. Воскресенский. Опубл. 27.12.2004, Бюл. № 36. – 36 с.: ил.
 11. Ivanov Yu.F., Kolubaeva Yu.A., Devyatkov V.N., Krysin O.V., Koval N.N., Schaniv P.V. Modification of the Structure and Phase Composition of Structural Steel by a Microsecond E-beam. // Proc. of 7th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, 2004. – P. 236–239.

УДК 621.315.612:666.638

ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКЕ 3С418

Р.У. Усманов

Томский политехнический университет

E-mail: usmanov@tpu.ru

Предлагается метод исследования химической и структурной однородности ферритомангнетиков, основанный на анализе магнитного фазового перехода в области температур Кюри. На примере модельных систем 3С418 – Al_2O_3 показано, что форма и температурное положение максимума кривой производной удельной намагниченности $d\sigma/dT$ обладают высокой чувствительностью (не хуже 0,6 мол. %) к инородным фазовым включениям.

Введение

Ферриты являются ключевым элементом большинства современных электронных и радиотехнических устройств. Наиболее распространенной технологией изготовления ферритовых изделий является керамический метод, основанный на твердофазовом взаимодействии компактированных порошков при их нагреве до высоких температур. Метод привлекает своей простотой и доступностью, однако для таких практически важных составов, как литиевые феррошпинели его возможности в классическом исполнении серьезно ограничены низкой термической стабильностью некоторых компонентов и не полной ферритизацией исходных порошков. По этой причине в керамических изделиях велика вероятность появления побочных фазовых включений, что приводит к возрастанию выхода бракованной продукции. В связи с этим контроль за содержанием фазовых включений относится к числу актуальных проблем керамического материаловедения ферритов.

Многие виды фазовых включений могут иметь концентрации, недоступные для наблюдения прямыми методами анализа. Поэтому в настоящее время широкое распространение получили методы, основанные на измерении свойств, заметно реагирующих на изменение состава материала. В классе ферритовых материалов таким свойством

обладает, в частности, намагниченность насыщения, которая активно используется для оценки химической неоднородности магнетиков [1]. До последнего времени такого рода оценка производилась по параметрам уравнений, аппроксимирующих температурную зависимость удельной намагниченности в интервале температур, включающем точку Кюри. Однако такой подход не позволяет судить о природе процессов, влияющих на контролируемые параметры, и тем самым затрудняет принятие мер для повышения гомогенности материала.

С нашей точки зрения, информативность магнитных методов можно существенно повысить, исследуя не саму температурную зависимость удельной намагниченности, а ее производную. Получаемые в результате такой операции кривые с высокой чувствительностью отражают особенности магнитного фазового перехода, а максимумы кривых характеризуют спектр температур Кюри исследуемого феррита. По набору температур Кюри можно судить о количественном составе магнитных фаз феррита. А поскольку теоретические представления о влиянии структурных дефектов магнетиков на температуру Кюри хорошо развиты [2], то предлагаемый нами подход позволит более конкретно судить и о состоянии дефектности исследуемого материала.

Для апробации предлагаемого метода в настоящей работе на модельных ферритовых системах с

контролируемым содержанием межзеренных фазовых включений выполнены исследования температурных зависимостей производной намагниченности в интервале температур, включающей точку Кюри.

Методика экспериментов и образцы

Методика измерения температурной зависимости производной намагниченности $d\sigma/dT$ основана на принципе магнитных весов Фарадея (рис. 1). Испытуемый магнитный материал — 1 через корпус термодула — 2 оказывает давление на коромысло весов — 5. Весы находятся в положении равновесия. При введении неоднородного магнитного поля, создаваемого магнитом — 3, магнитный материал втягивается в поле, и система смещается из положения равновесия. При нагревании с помощью печи сопротивления — 4, намагниченность образца уменьшается, следовательно, уменьшается и сила взаимодействия образца с магнитным полем. При достижении температуры Кюри феррита намагниченность исчезает, и система возвращается в положение равновесия. Для минимизации искажения экспериментальных зависимостей температура Кюри магнита должна на 200...300 К превышать температуру Кюри T_c исследуемого материала.

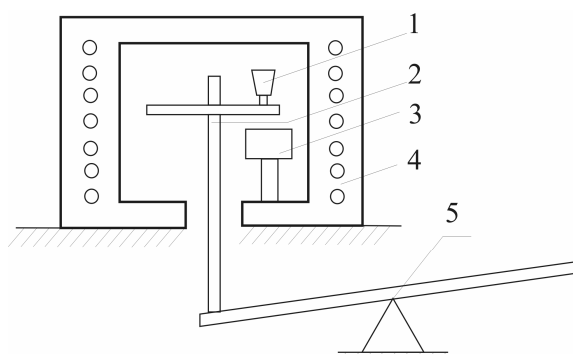


Рис. 1. Схема установки для термомагнитных измерений: 1) тигель с исследуемым ферритовым материалом; 2) термодула; 3) магнит; 4) печь сопротивления; 5) весы

Описанный выше принцип термомагнитных измерений был реализован на весовом канале дериватографа Q-1500D фирмы *Paulik*. Канал DTG дериватографа позволяет регистрировать скорость изменения веса образца. Поэтому при достижении T_c на кривой наблюдается резкий пик. При наличии в образце нескольких магнитных фаз, имеющих разную температуру Кюри, а так же при измерении химической однородности материала на кривой DTG будет присутствовать несколько пиков, либо ширина пика будет изменяться. Все термомагнитные измерения проводили в цилиндрической печи сопротивления в атмосфере воздуха при охлаждении исследуемого материала, предварительно нагретого до температуры, превышающей точку Кюри на $\sim 50^\circ$. Скорость охлаждения составляла 5 К/мин. Регистрация данных и их обработка осуществлялась с помощью пакета программ на ПЭВМ.

Объектом исследования являлась литий-титановая ферритовая керамика 3СЧ18, химического состава $\text{Li}_{0,649}\text{Fe}_{1,598}\text{Ti}_{0,5}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,051}\text{O}_4$ с фазовыми включениями Al_2O_3 . Для приготовления образцов системы 3СЧ18 — Al_2O_3 в ферритовый порошок перед введением связующего вводился в требуемой пропорции порошок оксида алюминия квалификации «х.ч.». Для обеспечения гомогенности смешивания смесь пятикратно протиралась через сито с размером ячейки 0,05 мм. Образцы изготавливали односторонним холодным прессованием в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Давление прессования составляло 120 МПа. После прессования образцов производилось термическое спекание образцов при температуре 1273 К в течение 60 мин. Охлаждение образцов после спекания осуществлялось со скоростью 3,5 К/мин. Образцы спекались на воздухе в лабораторной печи МПЛ-6.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости $d\sigma/dT=f(T)$ для чистого и легированных оксидом алюминия образцов. Можно видеть, что в нелегированном образце доминирует фаза с максимумом $d\sigma/dT$ при 560 К. На высокотемпературном склоне кривой имеется слабо выраженный пик при ~ 580 К. Введение фазовых включений Al_2O_3 приводит к возрастанию количества высокотемпературной магнитной фазы, что обуславливает смещение результирующего пика $d\sigma/dT$ в сторону высоких температур. При содержании Al_2O_3 6 мол. % и выше доминирующий максимум находится при температуре ~ 590 К. Принимая за температуру Кюри положение центра тяжести зависимости $d\sigma/dT=f(T)$, можно установить функциональную зависимость T_c от количества немагнитных включений, рис. 3. Следует отметить, что рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-4М, не обнаружил присутствие фазы Al_2O_3 даже при содержании 6 мол. %. Однако металлографические исследования показали, что в образцах после спекания, содержащих 6 мол. % Al_2O_3 в таком же, примерно, соотношении, содержатся зерна с хорошо отличающейся отражательной способностью. Учитывая меньшую отражательную способность Al_2O_3 , можно заключить, что даже предельные использованные концентрации включений Al_2O_3 являются рентгенонеразличимыми.

Как известно, температура Кюри по Гиллю пропорциональна числу активных сверхобменных связей на формульную единицу [3]. Поэтому температура Кюри в феррите 3СЧ18 (~ 570 К) за счет диамагнитных замещений ионами цинка и титана значительно ниже по сравнению с базовым соединением — пентаферритом лития (~ 940 К). Исходя из данных представлений, можно полагать, что зависимость, рис. 3, свидетельствует о восстановлении разорванных обменных связей между магнитоактивными катионами по мере увеличения концентрации добавки Al_2O_3 . Восстановление обменных свя-

зей может осуществляться за счет диффузионного ухода легирующих компонентов из ферритовой матрицы 3СЧ18 в межзеренное включение Al_2O_3 . После диффузии вакансий на внешние и внутренние поверхности восстанавливается решетка феррита, обедненная легирующими примесями. Температура Кюри такого участка кристаллической решетки будет повышаться, стремясь в пределе к T_c пентаферрита лития. Очевидно, что чем больше содержание включений, тем больше ферритовых зерен, окружающих включения будет вовлечено в процесс обеднения ферритовой матрицы легирующими катионами и тем сильнее будет результирующее смещение T_c в высокотемпературную область.

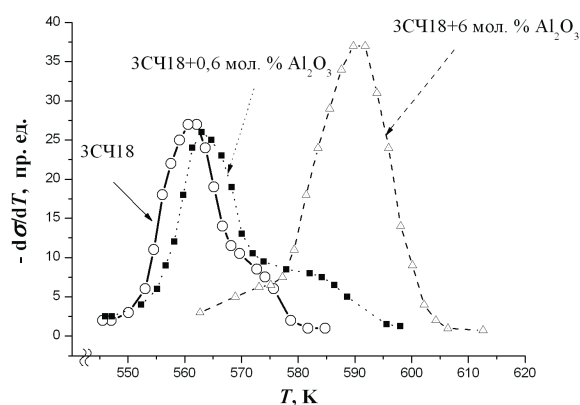


Рис. 2. Температурные зависимости производной намагниченности для чистых и легированных Al_2O_3 образцов ферритовой керамики 3СЧ18

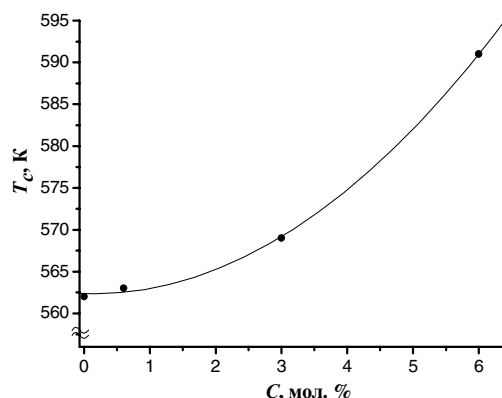


Рис. 3. Зависимость эффективной температуры Кюри феррита 3СЧ18 от концентрации легирующей добавки Al_2O_3

Исходя из изложенного, можно заключить следующее:

- Форма и температурное положение максимума кривой $d\sigma/dT$ обладают высокой чувствительностью (не хуже 0,6 мол. %) к инородным фазовым включениям оксида алюминия.
- Труднорастворимые фазовые включения, не содержащие легирующих компонентов феррита, являются стоками для этих компонентов в процессе спекания керамики.
- Сток легирующих компонентов приводит к повышению температуры Кюри материала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-01223а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.И. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 470 с.
2. Жиликов С.М., Найденов Е.П. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферритов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 225 с.
3. Ерастова А.П., Духовская Е.Л., Саксонов Ю.Г. Кристаллическая структура ферритов и зависимость магнитных свойств // Обзоры по электронной технике. – 1974. – Сер.: Материалы. – Вып. 7 (216). – 48 с.