

Vpliv reaktivnosti Fe_2O_3 na diskontinuirno rast zrn v MnZn feritih

Influence of Iron Oxide Reactivity on Discontinuous Grain Growth in MnZn Ferrites

Urek S¹, TF Maribor
Miha Drofenik, Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana

V delu smo preučevali vpliv in reaktivnost Fe_2O_3 na razvoj mikrostrukture MnZn feritov. Rezultati so pokazali, da Fe_2O_3 , ki je kemijsko reaktiven pri nižjih temperaturah, uspešno zavre razvoj intragranularne poroznosti in pretirane rasti zrn.

Ključne besede: nizkotemperaturno reaktiven Fe_2O_3 , odpornost proti diskontinuirni rasti zrn, feriti MnZn

Discontinuous grain growth during sintering of MnZn ferrites can be effectively suppressed when "low temperature reactivity" iron oxide, which exhibits "selfsintering", is used for the ferrite synthesis. The selfsintering of iron oxide during the sintering of MnZn ferrite compacts prepared from prereacted mixtures shifts the chemical reaction of MnZn ferrite formation to higher temperatures where the final microstructure is developed.

Key words: low temperature reactivity Fe_2O_3 , suppressed discontinuous grain growth, MnZn ferrite

1. Uvod

Najpomembnejša stopnja priprave MnZn feritov je proces sintranja, med katerim se razvije mikrostruktura keramike, ki v veliki meri določa končne magnetne lastnosti feritov MnZn. Pogost in neželen proces, ki spremlja razvoj mikrostrukture, je pretirana rast zrn. Velika zrna z intragranularno poroznostjo, ki nastanejo med tem procesom, poslabšajo magnetne lastnosti keramike.

Razvoj mikrostrukture feritov MnZn je odvisen od več parametrov, med katerimi sta reaktivnost oksidov in morfologija feritnih prahov zelo pomembna^{1,2}.

Po klasičnem postopku priprave feritov MnZn se zmes oksidov kalcinira pri temperaturi okrog 900°C. Pri tej temperaturi ostane del Fe_2O_3 nezreagirano, odvisno od atmosfere in reaktivnosti oksidov. Prisotnost Fe_2O_3 in drugih reakcijskih produktov zavira rast zrn ferita MnZn med sintranjem ter s tem nastanek pretirano velikih zrn z intragranularno poroznostjo.

Feritni prah, ki je pred sintranjem kalciniran pri nižji temperaturi, vsebuje več Fe_2O_3 in je manj izpostavljen pretirani rasti zrn kot feritni prah, kalcini-

ran pri višji temperaturi^{1,3}. Posebno pri sintranih vzorcih, ki so bili pripravljene iz nekalciniranih prahov, pretirane rasti zrn ne opazimo.

Če uporabimo Fe_2O_3 , ki je reaktiven že pri sorazmerno nizkih temperaturah in je nagnjen k avtosintranju, se nastanek ferita premakne proti višjim temperaturam⁴. Specifična površina Fe_2O_3 v začetni mešanici se pri temperaturi < 800°C močno zmanjša, kar pri višjih temperaturah > 800°C ovira kemijsko reakcijo v trdnem stanju med izhodnimi oksidi. Tako pripravljen feritni prah je odporen proti diskontinuirni rasti zrn, četudi je bil predhodno kalciniran pri relativno visoki temperaturi. Poleg tega so prahovi stisljivi, kar zagotavlja izdelavo homogenega in gostega feritnega stisnjencea.

2. Eksperimentalno delo

Ferit s sestavo $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ je bil pripravljen po keramičnem postopku iz Mn_3O_4 , ZnO in Fe_2O_3 . Železov oksid, ki smo ga uporabili pri delu je proizvajalec pripravil z razkrojem železovega oksida pri temperaturi 500°C (Iron-NKK Co., Ltd. Fukuyama Works). Splošno je znano, da je maksimalna reaktivnost oksidov odvisna od temperature razkroja matične soli.

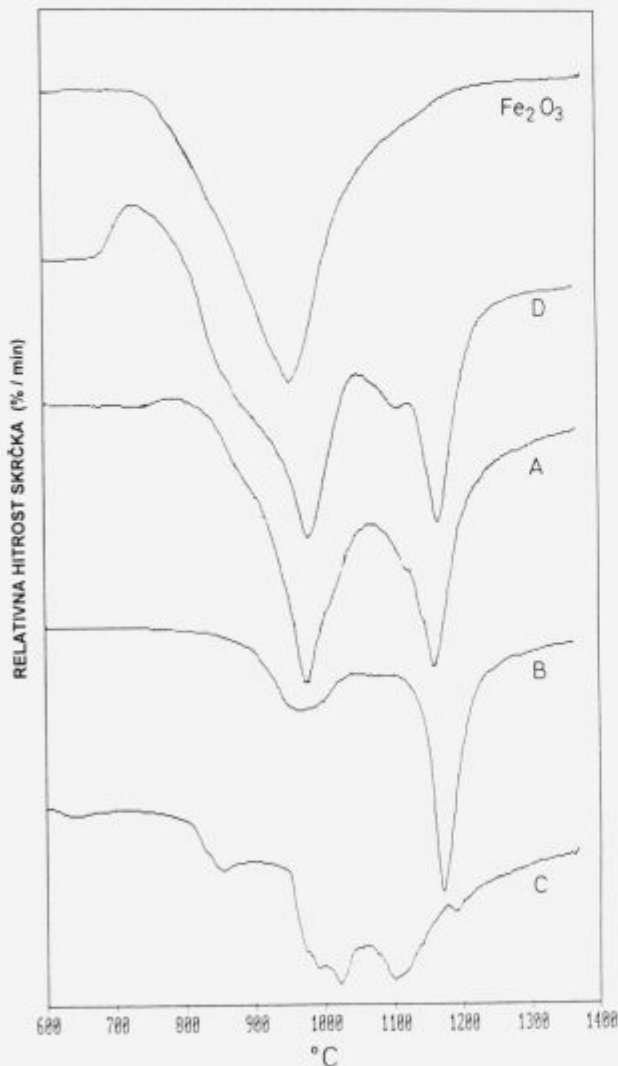
Prahove smo kalcinirali pri 600°C (A), 900°C (B), 1200°C (C), vzorec D ni bil kalciniran. Zmlete pra-

¹ Sandra UREK, dipl. inž.,
Tehnična fakulteta
Maribor, Smetanova 17

hove smo analizirali z rentgensko difrakcijo ter naredili dilatometrično analizo. Iz prahov smo stisnili vzorce z gostoto $\rho=3,00 \text{ g/cm}^3$ ter jih sintrali pri 1250°C in 1400°C pod ravnotežnimi pogoji. Sintranim vzorcem smo pregledali mikrostrukturo ter določili povprečno zrnavost.

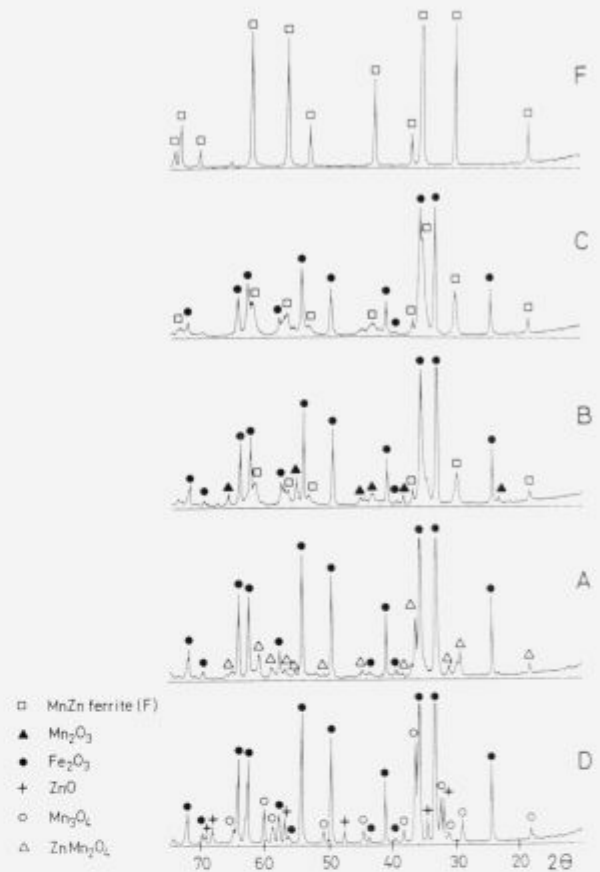
3. Rezultati in diskusija

Slika 1 prikazuje relativno hitrost skrčkov vzorcev A, B, C in D ter Fe_2O_3 . Železov oksid in nekalciniran prah D kažeta intenzivno krčenje že pri temperaturi 950°C . Temperatura prvega maksimuma pri vzorcu D na **sliki 1** sovpada z maksimumom Fe_2O_3 . Ta maksimum smo pripisali samo sintranju Fe_2O_3 v kalciniranih vzorcih. Podoben maksimum, vendar manj izrazit je opazen tudi pri vzorcih A in B, kar nam dokazuje, da avtosintranje Fe_2O_3 ni končano



Slika 1: Relativna hitrost skrčka čistega Fe_2O_3 , nekalciniranega prahu (D) in prahov kalciniranih pri 600°C (A), 900°C (B) ter 1200°C (C)

Figure 1: The relative shrinkage rate of pure Fe_2O_3 , green powder D and powders calcined at 600°C (A), 900°C (B) and 1200°C (C)



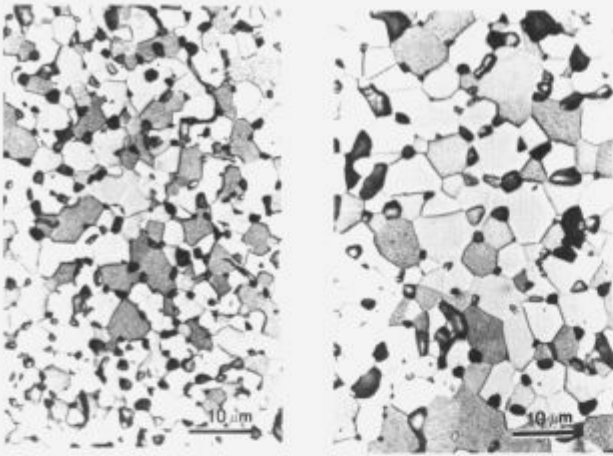
Slika 2: Praškovna difrakcija XRD nekalciniranega prahu (D) in kalciniranih prahov pri 600°C (A), 900°C (B), 1200°C (C) ter prahu sintranega MnZn ferita (F)

Figure 2: The X-ray powder diffraction pattern of "green" powder (D) and powders calcined at 600°C (A), 900°C (B) and 1200°C (C). The diffraction pattern of sintered MnZn ferrite (F) is also shown

pri temperaturah kalcinacije 600°C in 900°C ter se tako nadaljuje med dilatometrično analizo. Pri vzorcih D, A in B je opazen drugi maksimum, ki predstavlja nastanek ferita pri temperaturi 1150°C in sovpada s sintranjem ferita MnZn. V primeru prahu C, kalciniranem pri temperaturi 1200°C , opazimo en sam maksimum, ki predstavlja zgoščevanje ferita MnZn med sintranjem.

Slika 2 prikazuje rentgensko difrakcijo vzorcev A, B, C, D in F (F je difraktogram čistega ferita). Rentgenska difrakcija kaže relativno majhno vsebnost MnZn ferita. Posebno zanimiva je ugotovitev, da je produkt kalcinacije pri 600°C ZnMn_2O_4 in da Fe_2O_3 ne sodeluje v kemijski reakciji pri tako nizki temperaturi.

Avtosintranje Fe_2O_3 močno ovira tvorbo ferita MnZn pri navadnih temperaturah $< 1000^\circ\text{C}$ in povzroči, da poteka kemijska reakcija v istem temperaturnem območju kot sintranje in formiranje končne mikrostrukture pri temperaturi $> 1000^\circ\text{C}$. Pri tem se reakcijski produkti akumulirajo na mejah med zrni in zavirajo pretirano rast zrn. Reakcijsko



Sliki 3a, b: Mikrostruktura ferita MnZn pripravljene iz prahu kalciniranega pri 900°C (B) in sintranega pri 1250°C (a) in 1400°C (b)

Figure 3a, b: Microstructure of MnZn ferrite prepared from powder (B) sintered at 1250°C (a) and 1400°C (b)

sintranje spremlja tudi nastanek dodatne poroznosti. Pri vzorcih B in C, kalciniranih pri višjih temperaturah (900°C in 1200°C), kjer se sposobnost avtosintranja Fe₂O₃ zmanjša, zrna rastejo hitreje in opazna je večja povprečna velikost zrn v primerjavi z vzorci D in A. Mikrostrukture sintranih vzorcev in tem ustrezni mikrostrukturni parametri so prikazani na slikah 3a in 3b in v tabeli 1.

Tabela 1: Lastnosti feritnih prahov in sintranih vzorcev; specifična površina A_s, srednja velikost zrn d, sintrana gostota ρ_s, relativna gostota T.D. in povprečna velikost zrn D, vzorcev sintranih pri 1250°C in 1400°C

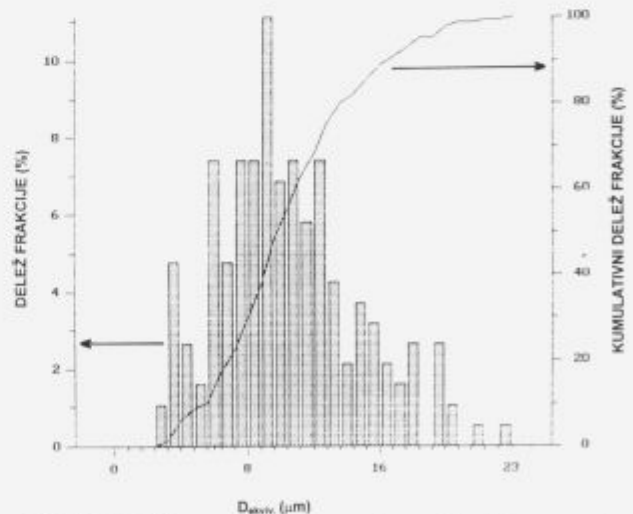
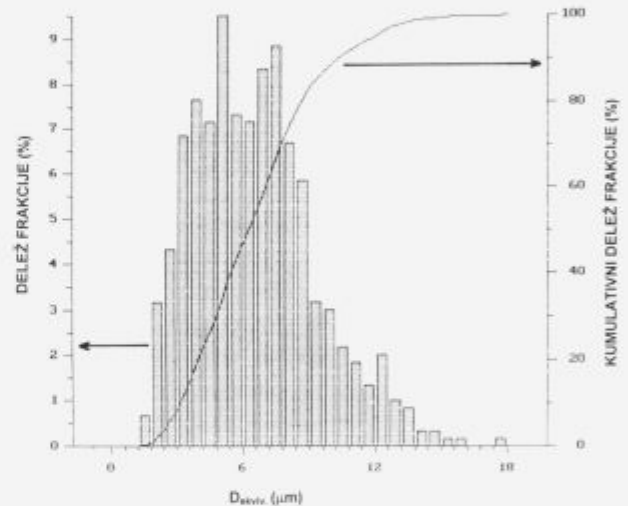
vzorec	1250°C				1400°C			
	A _s m ₂ /g	d μm	ρ _s g/m ³	T.D. %	D μm	ρ _s g/m ³	T.D. %	D μm
D	6.7	0.70	4.70	92	5.60	4.85	95	8.50
A	4.1	0.80	4.84	95	5.78	4.89	96	8.80
B	2.3	1.56	4.80	94	6.61	4.85	95	10.10
C	2.6	1.99	4.75	93	6.25	4.88	96	11.00
povprečne vrednosti			4.77	93.5	6.06	4.87	95.5	9.60

Vzorci, sintrani pri 1250°C, izkazujejo homogeno mikrostrukturo s povprečno velikostjo zrn 6 μm. Vzorci, sintrani pri 1400°C s povprečno velikostjo zrn 10 μm, kažejo relativno visoko intergranularno poroznost. Povprečna velikost zrn vzorcev, sintranih pri 1400°C, naraste za približno 60% v primerjavi s povprečno velikostjo zrn vzorcev, sintranih pri 1250°C. Povprečna gostota se poveča za približno 2%, kar kaže, da povprečna velikost por narašča vzporedno z rastjo zrn.

Porazdelitev velikosti zrn na slikah 4a in 4b kaže, da v vzorcih ni zaslediti pretirano velikih zrn kljub relativno visoki temperaturi sintranja 1400°C. Ob uporabi komercialnih železovih oksidov se pri tej temperaturi navadno pojavi pretirana rast zrn.

Odpornost proti diskontinuirni rasti zrn je opazna tako pri prahovih, kalciniranih pri visoki temperaturi (C) in pri nekalciniranem prahu (D), kot pri prahovih, ki so kalcinirani pri nizkih temperaturah (A, B). Po drugi strani pa mikrostruktura kaže pretirano rast por. Pretirana rast por v začetni fazi sintranja nastaja s površinsko difuzijo, z učinkom porazdelitve delcev in njihovim zlitjem⁵. Med sintranjem v atmosferi kisika, je mobilnost por velika⁶ in se le-te premikajo vzdolž mej med zrn. S tem se poveča verjetnost pretiranega večanja por. Poroznost se lahko formira med neenako vzajemno difuzijo reaktantov, zlasti med kemijsko reakcijo precipitacije reakcijskih produktov, ki spremljajo rast zrn med procesom reakcijskega sintranja.

Raziskave so pokazale, da uporaba železovega oksida, ki je reaktiven pri nizkih temperaturah, izboljša upornost feritnega prahu MnZn proti pretirani rasti zrn, četudi so vzorci kalcinirani pri visoki temperaturi in intenzivno zmleti.



Sliki 4a, b: Porazdelitev povprečne velikosti zrnivosti vzorcev, sintranih pri a) 1250°C in b) 1400°C

Figure 4a, b: The grain size distribution of sample (B) sintered at 1250°C (a) and 1400°C (b), respectively

4. Sklepi

Rezultati predstavljenega dela kažejo, da je za izdelavo feritnih jeder, kjer je pomembna mikrostruktura z relativno majhno zrnastostjo, primerna uporaba Fe_2O_3 , ki je aktiven že pri relativno nizkih temperaturah.

5. Reference

- ¹F. J. C. M. Toolenaar, M. T. J. Van Lierop-Verhees, Reactive Sintering of Manganese Ferrite, *J. Mat. Sci.*, 24, 1989, 492-408
- ²M. N. Rahaman and L. C. De Jonghe, Reactive Sintering of Zinc Ferrite During Constant Rates of Heating, *J. Am. Cer. Soc.*, 76, 1993, 7, 1739-44
- ³F. J. C. M. Toolenaar, Effects of Presintering on Densification Phenomena of Ferrites, *Sol. State Ionics*, 16, 1985, 267-74
- ⁴U. Wagner, Aspects of Correlation Between Raw Material and Ferrite Properties, *J. Mag. Mag. Mat.*, 23, 1981, 73-78
- ⁵O. J. Whittemore and J. J. Sipe, Pore Growth During the Initial Stages of Sintering Ceramics, *Powder Technology*, 9, 1974, 159-164
- ⁶P. J. L. Reijnen, Sintering Behaviour and Microstructures of Aluminates and Ferrites with Spinel Structure with Regard to Deviation from Stoichiometry, *Sci. Ceram.*, 4, 1968, 169-88