

研究简报

高压下镍锌铁氧体的晶粒长大*

姚玉书 赵毓玲 彭瑞平 王文魁

(中国科学院物理研究所)

加压烧结是一种新工艺,它用压力和温度两个参数来控制烧结体的显微组织,并有助于获得致密的烧结体因而引起了人们很大兴趣。但是,由于技术上的困难,万巴级压力的高压烧结还很少研究。

多晶镍锌和锰锌铁氧体,是一种磁记录材料,用以做磁头,并要求具有高密度的均匀大晶粒组织。为增加密度,提高磁头质量,有人^[1,2]研究了锰锌铁氧体的高压烧结,他们分别选取了 2 千巴和 100 千巴两个压力条件。但是,在这些压力下,晶粒没有明显长大,不能形成均匀大晶粒组织,没有得到预期的结果。我们知道,镍锌铁氧体比锰锌铁氧体晶粒更不容易长大^[3]。本文研究了镍锌铁氧体的高压烧结,得到与上述不同的结果。结果表明,在一定的温度压力条件下,加压可以促进镍锌铁氧体的晶粒长大。

一、实验装置和方法

本工作采用双油缸对顶压机做压力源。高压装置为多层箍活塞圆筒容器,其高压腔直径为 30 毫米。采用石墨做发热体,内热式加温。容器及样品组装如图 1 所示。

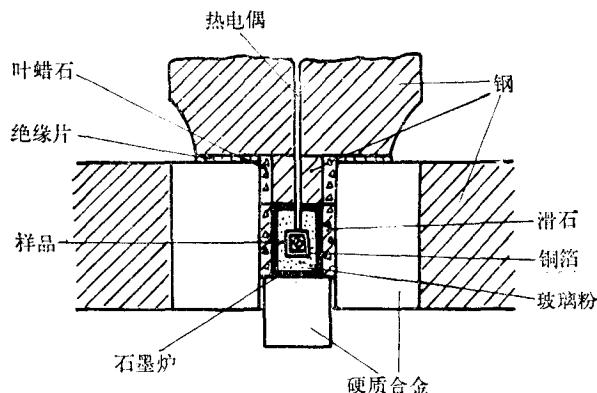


图 1 高压装置及样品组装

测温 and 压力标定

实验中用镍铬-镍铝热电偶直接测温。因为压力不高,压力对电动势的影响可以略而

* 1975 年 8 月 4 日收到; 1977 年 8 月 15 日收到修改稿。

不计。为了得到准确、可靠的结果,使热电偶热端和样品表面靠得很近,并把样品这一端作组织观察。

10 千巴压力下的工作,是用 NH_4F 和 AgNO_3 的体积相变来标定压力。

样品组装及处理

样品原料为 $(\text{Ni } 1/3 \text{ Zn } 2/3) \text{Fe}_2\text{O}_3$ 预烧铁氧体粉末。把它们冷压成 $\phi 8 \times 8$ 毫米的圆柱体样品。为了避免烧结过程中二氧化硅、石墨等掺入铁氧体样品,将压制的铁氧体圆柱包以铜箔。还采用把样品真空封装在玻璃管里的方法,进行净化处理。

用玻璃粉做传压介质,它在高温下熔融、软化,使样品处于准流体静压力下,由于流体静压性较好,可以减少或避免样品因受压不均匀而产生的裂纹。

显微组织观察及磁导率测量

样品经磨制、抛光,在加热的 1:1 硫酸水溶液中浸蚀。观察金相显微组织,并计算平均晶粒尺寸。

磁导率和晶粒尺寸有密切关系,为检验样品是否达到给定磁导率值,用电桥法进行磁导率测量。

二、实验结果

作者首先在几千巴到 50 千巴的较大压力范围内,进行高压烧结实验¹⁾发现压力为 10 千巴左右时,易于得到大晶粒组织。表 1 为压力对烧结温度及晶粒尺寸的影响。由表 1 可见,压力降低烧结温度,缩短烧结时间,而且,压力对晶粒尺寸的影响不是单调的,在某个压力区,最有利于晶粒长大。因此,选择易于晶粒长大的 10 千巴压力,进行了系统研究。

表 1 压力对烧结温度和晶粒尺寸的影响

压 力 (千巴)	烧 结 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	晶粒宜于长大温度 ($^{\circ}\text{C}$)	最大平均晶粒尺寸* (微米)
2	~ 1150	1200	2
10	~ 800	950	18
36	~ 750	1100	6
50	~ 600	960	4

* 烧结时间均在 10 分钟之内。

晶粒长大过程

实验发现,当烧结温度低于 800°C 时,晶粒几乎没有长大,当温度低于 850°C 时,晶粒没有明显长大,约当温度超过 850°C 时,晶粒迅速长大。图 2—6 为典型的晶粒长大过程

1) 20 千巴以上压力的高压工作是在四面体压机上进行的。

(取自 950℃ 烧结样品)。起初,晶粒均匀地长大(图 2 和 3),接着便发生晶粒聚集及不均匀长大(图 4 和 5),并在最后趋向于均匀的六角晶粒组织(图 6)。这一显微组织变化过程和常压下铁氧体晶粒长大的显微组织变化过程很相似^[4]。

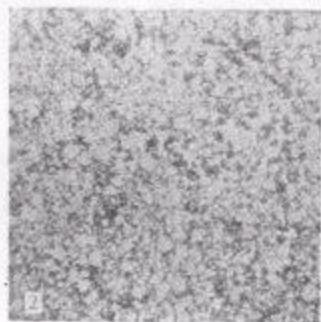


图 2 初始晶粒 ×400

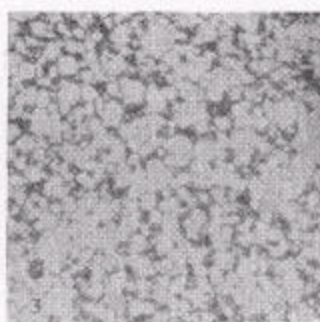


图 3 晶粒均匀长大 ×400

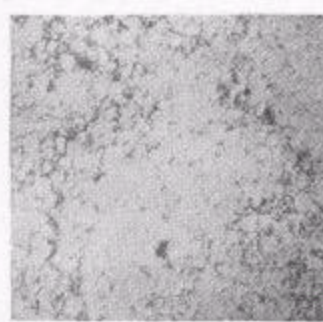


图 4 晶粒聚集及不均匀长大 ×400

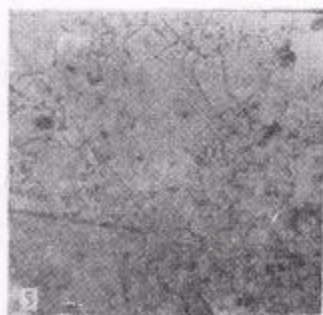


图 5 晶粒聚集及不均匀长大 ×400

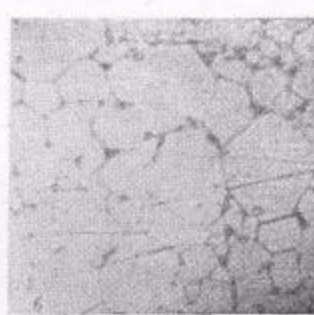


图 6 六角晶粒 ×400

晶粒长大速度

图 7 为 10 千巴压力下,不同温度的平均晶粒尺寸与时间的关系。由图 7 可见,在均匀长大阶段,它近于直线。此外,晶粒长大速度随着烧结温度的增加而迅速增加。在温度 950℃ 时,十几分钟烧结所能得到的晶粒尺寸相当于 1200℃ 数小时保温的常压烧结所能得到的晶粒尺寸。

在均匀长大阶段,晶粒线长大速度 v 可以表示为

$$v = v_0 e^{-\frac{U}{RT}},$$

上式中 v_0 为常数, R 为气体常数, T 为绝对温度, U 为过程激活能。从 $\ln v \sim 1/T$ 的关系曲线,可以求得均匀长大过程激活能,其值约为 40 千卡/克分子。图 8 为所得 $\ln v \sim 1/T$ 关系曲线。950℃ 时,晶粒长大很快,均匀长大速度难以测准(如图 7 中 950℃ 曲线虚线表示的阶段),故该数据未在图 8 中引入。

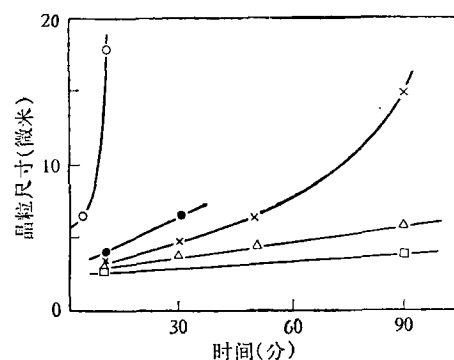


图 7 10 千巴压力下晶粒长大速度

○ — 950℃; ● — 920℃; × — 900℃;
△ — 850℃; □ — 800℃

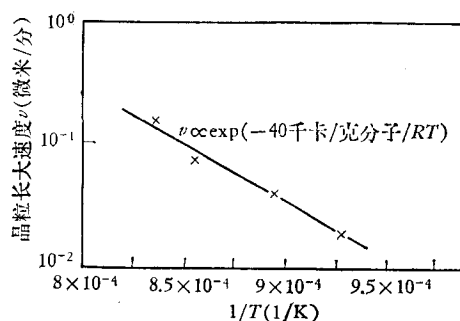


图8 10千巴压力下晶粒均匀长大激活能曲线

磁导率

高压烧结样品的配方磁导率为200, 实际样品的磁导率随晶粒尺寸、内应力等因素改变。测量表明, 大晶粒组织样品在1千周的磁导率超过200以上, 说明晶粒尺寸的大小基本上达到了磁导率对它的要求。

三、讨 论

如表1所示, 高压能够降低镍锌铁氧体的烧结温度, 并缩短烧结时间。这一结果, 符合高压或超高压烧结的一般规律, 并被解释为加压改善了粒子间的接触等^[5]。

10千巴的高压烧结, 虽然烧结温度比常压烧结温度低, 但晶粒长大速度却可以大大超过它们。这说明, 只要选择适当的压力温度条件, 就可以得到大晶粒组织。利用高压烧结, 制备铁氧体磁头材料也是有可能的。

实验还表明, 高压烧结晶粒长大的显微组织变化过程和常压烧结相似。关于常压烧结铁氧体的晶粒长大, 早有报道^[4]。这一过程, 很象金属的再结晶晶粒长大和聚合再结晶过程。金属再结晶的晶粒长大过程, 一般认为是晶界迁移^[6], 我们所得晶粒均匀长大阶段的激活能, 估计是高压下的晶界迁移激活能。

我们的实验表明, 压力对镍锌铁氧体晶粒长大的影响不是单调的。这是一个很有趣的结果。是否其他材料的高压烧结也有相似的现象, 值得进一步研究和讨论。

四、结 论

1. 高压明显地降低镍锌铁氧体的烧结温度, 缩短烧结时间。
2. 在10千巴压力下, 加压促进了镍锌铁氧体的晶粒长大。在950℃温度附近, 短时间烧结可以得到均匀大晶粒组织。
3. 得到均匀大晶粒组织的显微组织变化过程和常压烧结相似。

参 考 文 献

- [1] 沢岡 昭, 斎藤進六, 材料, **20** (1971), 912.
- [2] 沢岡 昭, 斎藤進六, エレクトロニク・ヤマックス, **3** (1972), 17.
- [3] 広田栄一, 電子材料, **6** (1967), 5.
- [4] T. Yamagnchi, A. Hosoi, *Sci. Papers I. P. C. R.*, **55** (1961) 66.
- [5] W. Komatsu, in *Reactivity of Solids Vthl*, S. R. S., Munich (1964).
- [6] 例如见徐祖耀, 金属学原理, 上海科学技术出版社 (1964).

GRAIN GROWTH IN Ni-Zn FERRITES UNDER HIGH PRESSURES

YAO YU-SHU ZHAO YU-LING PENG RUI-PING WANG WEN-KUI
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)