

УДК 621.318.12

Л.А. Башкиров, профессор;

В.В. Паньков, доцент

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В Mn-Zn ФЕРРИТАХ

The kinetics of oxidation and reduction reactions of Mn-Zn ferrites has been proposed when the spinel phase exists alone. It consists of successively considering thermodynamics and kinetics. Modeling kinetics is here complicated by the fact that the  $Mn^{2+}$  oxidation and the  $Mn^{3+}$  one are strongly dependent.

Высокая проницаемость нашедших очень широкое практическое применение Mn-Zn ферритов при комнатной температуре обеспечивается за счет действия механизма компенсации, связанного с положительным вкладом в константу магнитокристаллической анизотропии ионов  $Fe^{2+}$ . В связи с этим парциальное давление кислорода газовой атмосферы в процессе получения Mn-Zn феррита, определяющее содержание ионов  $Fe^{2+}$ , является очень важным параметром. Поэтому, во-первых, необходимо контролировать содержание ионов  $Fe^{2+}$  и степень окисления ионов  $Mn^{2+}$  в материале, во-вторых, иметь возможность управлять процессами выделения фазы  $\alpha-Fe_2O_3$ , происходящими на поверхности зерен и являющимися источниками механических напряжений. В связи с этим крайне важной является задача проследить за структурными изменениями и изменением степени окисления Mn-Zn ферритов во время их спекания.

Исследованию окислительно-восстановительных равновесий в системе Mn-Zn ферритов посвящено довольно много работ [1-3]. Однако все эти работы рассматривают процессы, начиная с достаточно высоких температур ( $\approx 1073$  К). Вместе с тем для понимания процесса спекания необходимо определять состояние термодинамического равновесия, начиная с низких температур, при которых материал состоит из мелких, способных к окислению зерен, например, с температуры 523 К. К тому же авторы самой известной работы, посвященной данному вопросу [3], рассчитывали концентрации катионов марганца и железа различных степеней окисления без учета их распределения по подрешеткам в шпинельной структуре.

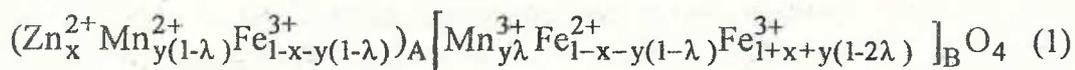
В настоящей работе окислительно-восстановительные процессы, протекающие в ходе нагревания Mn-Zn ферритов, были рассмотрены с точки зрения кинетического и термодинамического подходов. При термообработке Mn-Zn феррита окислительно-восстановительный процесс с участием газовой среды не всегда является равновесным и степень окисления внутри зерна и на его поверхности будет разной, а термодинамическое

зерен лишь в области высоких температур вследствие возрастания коэффициентов диффузии перемещающихся ионов и дефектов. Например, установлено, что степень окисления ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  при сравнительно быстром увеличении температуры в области умеренных температур гораздо ниже, чем если бы термодинамические расчеты проводились для равновесного состояния. В области более высоких температур снимаются кинетические затруднения, и общая степень окисления, оценка которой в этом случае ведется по всему зерну, увеличивается, а полученные значения уже соответствуют равновесным. При низких температурах, когда диффузионные процессы замедлены, состав Mn-Zn феррита является стехиометрическим по кислороду, за исключением поверхности зерен, где он определяется термодинамическими факторами. С увеличением температуры, когда диффузия становится существенной, распространение процесса окисления на все зерно приводит к тому, что средняя степень окисления зависит уже от термодинамических факторов, так как кинетические процессы при этих температурах уже не лимитируют окислительно-восстановительные процессы.

В настоящей работе степень окисления Mn-Zn феррита оценивалась по данным термогравиметрического анализа, выполненного на приборе Setaram МТВ 10-8. Экспериментальные значения степени окисления сравнивались со значениями степени окисления, рассчитанными из термодинамических данных по фазовым равновесиям в системе Mn-Zn ферритов, которые определялись на основе минимума энергии Гиббса [4].

В настоящей работе рассматриваются две температурные области, в которых исследуются окислительно-восстановительные равновесия. Сначала анализируется область температур до 873 К, где данные процессы протекают без фазовых превращений в Mn-Zn ферритах и при этом изменяется только концентрация вакансий в катионной подрешетке. Вторая область (873-1273 К), где окислительно-восстановительные процессы происходят в условиях выделения в Mn-Zn феррите ромбоэдрической фазы типа  $\alpha-Fe_2O_3$ , которая при дальнейшем повышении температуры растворяется в феррите. Соответственно кривая степени окисления Mn-Zn феррита в зависимости от температуры его нагревания имеет два максимума (рис. 1).

В стехиометрическом Mn-Zn феррите распределение ионов по тетраэдрическим - А и октаэдрическим - В подрешеткам описывается формулой



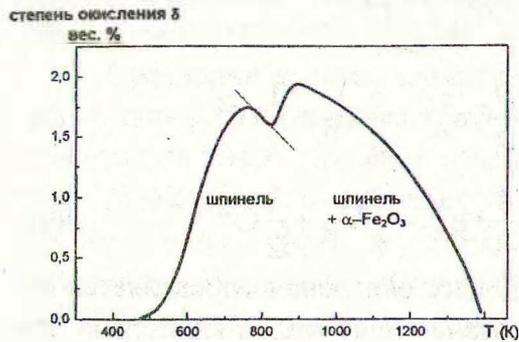


Рис. 1. Степень окисления порошка  $Mn_{0,68}Zn_{0,20}Fe_{2,12}O_4$ , рассчитанная по изменению веса. Пунктирная кривая - расчетное значение.

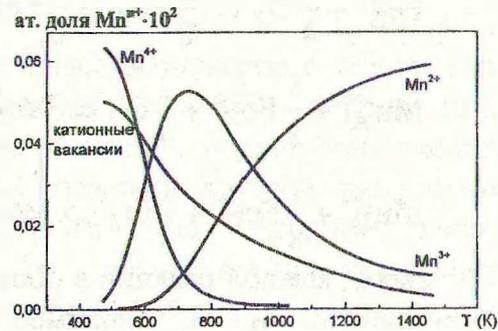
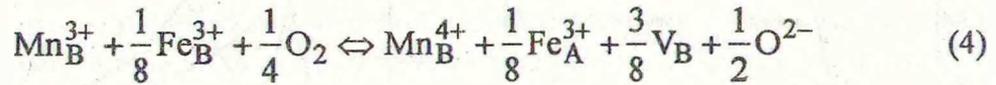
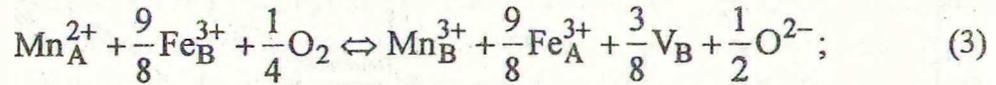
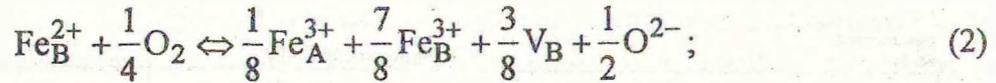


Рис. 2. Равновесное содержание ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и катионных вакансий в зависимости от температуры в феррите состава  $Mn_{0,50}Zn_{0,45}Fe_{2,05}O_4$ , полученные на основании экспериментальных данных.

Доля ионов марганца  $Mn^{3+}$  в октаэдрической подрешетке –  $\lambda$  определялась методом рентгеноструктурного анализа. Она оказалась равной 0,19. При низких температурах увеличение степени окисления Mn-Zn феррита связывается с окислением ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  в окта-позициях (рис. 1). Рентгенофазовый анализ образцов, закаленных от этих температур, свидетельствует об отсутствии фазовых изменений, и процесс окисления происходит в рамках одной фазы дефектной Mn-Zn шпинели. Выше 673 К в Mn-Zn феррите начинается потеря массы, которая соответствует, с нашей точки зрения, в основном процессу восстановления присутствующих в материале ионов  $Mn^{4+}$  до  $Mn^{3+}$ . Методом рентгенофазового анализа не обнаружено появления новых фаз. Однако следует отметить, что наряду с вышеназванной реакцией восстановления  $Mn^{4+}$  в незначительной степени может протекать восстановление небольшой доли ионов  $Fe^{3+}$  до двухвалентного состояния с незначительным выделением скорее всего фазы вюстита  $Fe_{1-x}O$  в виде отдельных внутризеренных вкраплений. Это фазовое превращение удалось зафиксировать в отдельных случаях с помощью специально разработанного способа выявления микроструктуры, связанного с термическим травлением [5].

На основании вышеизложенного, с учетом сохранения заряда и сохранения структуры, т.е. отношения между количеством тетраэдрических и октаэдрических местоположений, а также количеством ионов  $O^{2-}$  в элементарной ячейке шпинели, возможные реакции окисления для Mn-Zn ферритов записываются в виде:



Вклад каждой реакции в общий процесс окисления определяется параметрами  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ . Например,  $\delta_1$  равно числу молей кислорода, которые присоединяются к одному молю феррита стехиометрического состава в соответствии с реакцией (2).

Для катионной подрешетки константы равновесия реакций (2-4) можно записать как:

$$k_1 = \frac{3^{\frac{3}{8}} \left[ 1+x+y(1-2\lambda) + \frac{7}{4}\delta_1 - \frac{9}{4}\delta_2 - \frac{1}{4}\delta_3 \right]^{\frac{7}{8}} \left[ 1-x-y(1-\lambda) + \frac{1}{4}\delta_1 + \frac{9}{4}\delta_2 + \frac{1}{4}\delta_3 \right]^{\frac{1}{8}} \left[ \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \right]^{\frac{3}{8}}}{2 \left[ 1-x-y(1-\lambda) - 2\delta_1 \right]^{\frac{3}{8}} \left[ 1 + \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{4} \right]^{\frac{1}{8}} \text{pO}_2^{\frac{1}{4}}};$$

$$k_2 = \frac{3^{\frac{3}{8}} \left[ y\lambda + 2\delta_2 - 2\delta_3 \right] \left[ 1-x-y(1-\lambda) + \frac{1}{4}\delta_1 + \frac{9}{4}\delta_2 + \frac{1}{4}\delta_3 \right]^{\frac{3}{8}} \left[ \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \right]^{\frac{3}{8}}}{2 \left[ y(1-\lambda) - 2\delta_2 \right] \left[ 1+x+y(1-2\lambda) + \frac{7}{4}\delta_1 - \frac{9}{4}\delta_2 - \frac{1}{4}\delta_3 \right]^{\frac{9}{8}} \left[ 1 + \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{4} \right]^{\frac{3}{8}} \text{pO}_2^{\frac{1}{4}}};$$

$$k_3 = \frac{3^{\frac{3}{8}} \delta_3 \left[ 1-x-y(1-\lambda) + \frac{1}{4}\delta_1 + \frac{9}{4}\delta_2 + \frac{1}{4}\delta_3 \right]^{\frac{1}{8}} \left[ \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \right]^{\frac{3}{8}}}{\left[ y\lambda + 2\delta_2 - 2\delta_3 \right] \left[ 1+x+y(1-2\lambda) + \frac{7}{4}\delta_1 + \frac{9}{4}\delta_2 - \frac{1}{4}\delta_3 \right]^{\frac{1}{8}} \left[ 1 + \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{4} \right]^{\frac{3}{8}} \text{pO}_2^{\frac{1}{4}}}$$

В этих выражениях используется величина степени окисления  $\delta$ , которая определялась как  $\delta = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3$ .

После определения степени окисления при различных температурах были найдены константы  $k_1$  и  $k_2$ . В зависимости от температуры они изменяются по уравнениям:

$$k_1 = 1,01 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{65500}{RT}},$$

$$k_2 = 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{65000}{RT}},$$

из которых видно, что энтальпии реакций окисления  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ;  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  совпадают друг с другом.

Сравнение данных термогравиметрического анализа с теоретически рассчитанными величинами степени окисления Mn-Zn феррита представлено на рис.1. Хорошее совпадение получено для диапазона температур 773–823 К и высокотемпературной области, в которой присутствует только одна фаза - Mn-Zn феррит. Для феррита состава  $Mn_{0,683}Zn_{0,196}Fe_{2,12}O_4$  окисление ионов  $Fe^{2+}$  начинается при температуре 543 К. Приблизительно в этой же температурной области окисляются ионы  $Mn^{3+}$ , находящиеся в В- позициях. Реакция окисления ионов марганца в А- позициях ( $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ ) начинается при температуре 803 К. Вероятно, это вызвано тем, что доля ковалентности связей ионов в тетраэдрической подрешетке больше, чем в октаэдрической. Реакция восстановления  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$  начинается приблизительно при температуре 723 К. Анализ кривых ДТА свидетельствует, что процессы окисления Mn-Zn феррита сопровождаются выделением тепла, а процессы восстановления – его поглощением. Причем, положение пиков на ДТА кривой хорошо совпадает с температурными диапазонами наиболее интенсивного протекания окислительно-восстановительных процессов.

На основании экспериментальных значений степеней превращения реакций (2-4) были рассчитаны равновесные концентрации вакансий и катионов для различных температур и парциальных давлений кислорода (рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Slick P.I. A Thermogravimetric study of the equilibrium relations between a Mn-Zn ferrites and an  $O_2-N_2$  atmosphere : Proc. of Int. Conf. on Ferrites.-Tokyo, Japan, 1970.-P. 81-83.
2. Закономерности фазовых превращений при нагреве под спекание пресс-заготовок Mn-Zn ферритов и их влияние на микроструктуру и свойства / С.С. Горелик, А.С. Гладков, И.С. Рыбачук и др.// Электронная техника. Сер. Материалы.-1980.-Вып. 4.-С. 29-33.
3. Morineau R. Structural defects and oxidation-reduction equilibrium in Mn, Zn ferrites // Phys. State Sol. (a).-1976.-Vol.38.-P. 559-568.
4. Perriat P., Gillot B. A model for coupled diffusion reactions in Mn-Zn ferrites. Generalization of the Fick's first law // Solid State Ionics.-1993.-Vol. 69.-P. 35-43.
5. Рекристаллизационные процессы на поверхности марганец-цинковых ферритов при термической обработке / В.С. Тихонов, В.В. Паньков, А.С. Малашевич и др. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы.-1990.-Вып. 3.-С. 26-30.