

## О ПОВЕДЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А.М. Савельев

*Кафедра физики, ТГТУ*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** гематит; дилатометрия; дислокация; микро- и макроразрушения; монокристаллический феррит; термоудар; химическое травление.

**Аннотация:** Методами вакуумной дилатометрии и термического удара исследованы процессы релаксации наводимых термоупругих напряжений в монокристаллическом Mn-Zn феррите. Установлено, что коэффициент линейного расширения изменяется с температурой неоднозначно. В интервале 400...700 °С происходит резкое уменьшение с минимумом при 600 °С. После 700 °С коэффициент стабилизируется на одном уровне или несколько уменьшается. Как при дилатометрическом нагреве, так и термоударах при разных температурах преобладающими в релаксации упругих напряжений оказываются разные механизмы. Вначале основными являются сдвиговые процессы зарождения пластин немагнитной фазы гематита, позднее – акты трещинообразования. Меняется и роль ростовых и возникающих вновь дефектов структуры как концентраторов напряжений.

---

Ферриты с их необычными магнитными и электрическими свойствами отличаются чрезвычайной хрупкостью. Даже небольшие механические, особенно динамические, а также термические нагрузки могут вызвать в них микро- и макроразрушения. Так, магнитные головки для видео- и звукозаписи, изготовленные из моно- или поликристаллических ферритов, часто показывают недостаточную износостойкость, выходя из строя задолго до срока службы. Поэтому изучение поведения феррита при различных внешних воздействиях представляется важной задачей.

В настоящей работе рассматриваются изменения в структуре монокристаллического Mn-Zn феррита и его стойкость к образованию микротрещин при постепенном нагреве и термоударах.

**1. Постепенный нагрев.** Из монокристаллического блока (були) вырезались заготовки размерами 35×5×5 мм. Одна из граней приготавливалась как металлографический шлиф для выявления дислокационной структуры. Остальные обрабатывались так, что в итоге получался образец, близкий по форме к цилиндру диаметром ~ 3,5 мм. В качестве химического травителя использовался реактив, состоящий из разбавленной фтористой кислоты и перекиси водорода [1]. После травления в течение 20...30 мин образец промывался в теплом нашатырном спирте, затем в дистиллированной воде и этиловом спирте. Образец помещался в кварцевую трубку универсального вакуумного дилатометра, в которой находились также кварцевый стержень и инварный шток, передающие удлинение образца на зеркальную систему. Применялись как «простой» метод с записью дилатограмм в координатах «расширение образца – время», так и «дифференциальный» с дилатограммой «разность расширений образца и эталона – температура». В качестве эталона использовался пиррос с теми же размерами, что и испытуемый образец.

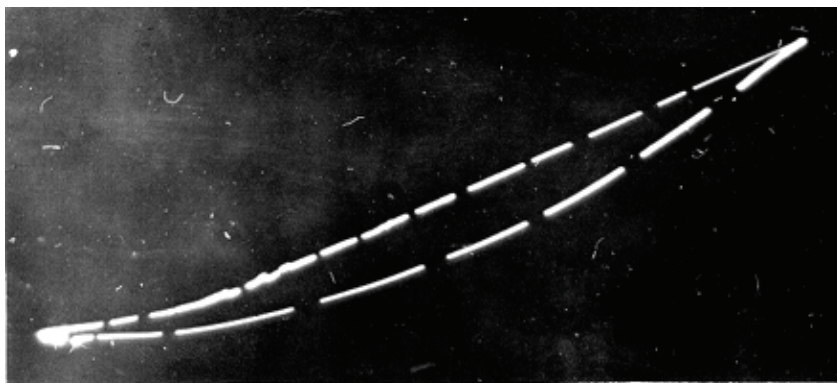


Рис. 1 Дифференциальная дилатограмма феррита

Нагрев до 800...850 °С и охлаждение проводились со скоростями 150...200 °С/ч при степени разряжения в рабочей камере порядка  $5 \times 10^{-4}$  мм рт. ст. В случае «простого» метода запись осуществлялась на движущуюся фотобумагу, «дифференциального» – на неподвижную фотопластинку (рис. 1). При этом на дилатограммах при нагреве через каждые 100 °С, а при охлаждении через 50 °С производились разрывы на записываемых кривых.

Наряду с однократным проводился трех-, пятикратный нагрев одного и того же образца с записью дилатограмм. Среднее значение коэффициента линейного расширения  $\bar{\alpha}$  в интервале температур  $\Delta T$  определялось из соотношения  $\bar{\alpha} = \Delta \ell / \ell n \Delta T$ , где  $\Delta \ell$  – изменение длины заготовки, первоначальный размер которой  $\ell$ ;  $n$  – увеличение дилатометра.

Как при однократном, так и многократных актах нагрев – охлаждение до 300 °С коэффициент  $\bar{\alpha}$  растет пропорционально температуре, а далее линейность нарушается (рис. 2). После 400 °С  $\bar{\alpha}$  уменьшается, достигая минимума в районе 600 °С. Затем вновь быстрое нарастание до величин  $(25...30) \cdot 10^{-6}$  1/град при 700 °С. В интервале 700...800 °С коэффициент либо уменьшается, либо остается на одном уровне. Гистерезис значений коэффициентов расширения при нагреве и охлаждении (кривые 1 и 2 соответственно), по-видимому, обусловлен различием интенсивности протекающих в материале микроструктурных процессов.

Дислокационная структура монокристаллического Mn-Zn феррита в исходном состоянии характеризуется как хаотически распределенными дислокациями с плотностью  $\sim 10^3 \dots 10^5 \text{ см}^{-2}$ , так и их скоплениями в виде субграниц (рис. 3, а, в), часто состоящих из отдельных фигур травления.

После нагрева, особенно двух-, трехкратного, можно отметить следующие особенности. Во-первых, даже около небольших скоплений дислокаций или микровключений возникают короткие  $((30...50) \cdot 10^{-6} \text{ м})$  микротрещины (рис. 3, б).

Во-вторых, микроразрушения образуются и вблизи отдельных

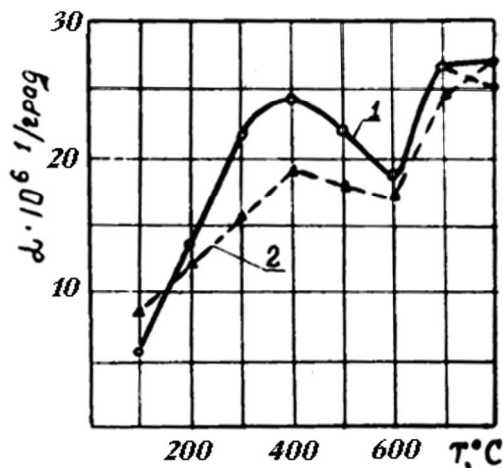
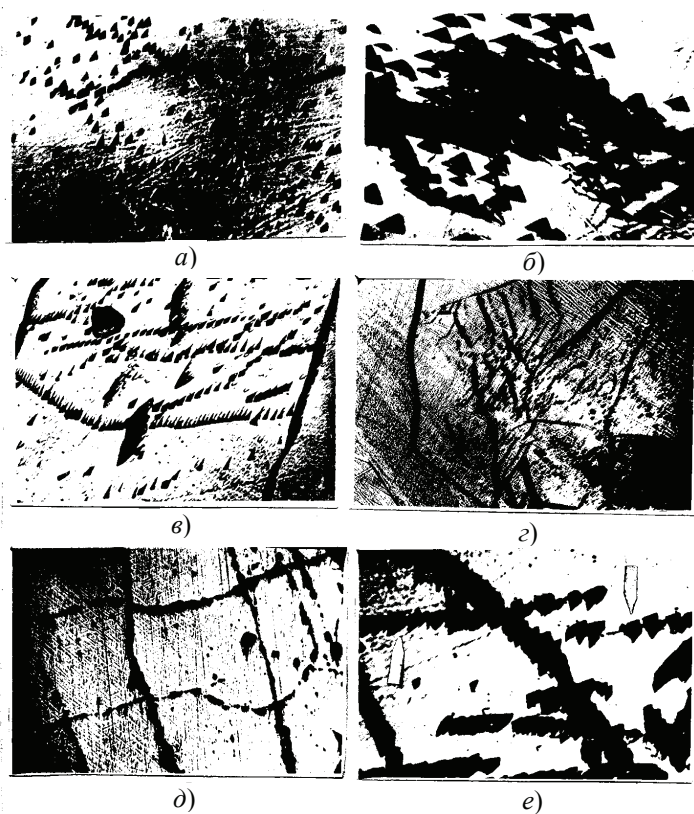


Рис. 2 Изменение коэффициента линейного расширения



**Рис. 3** Изменения в структуре:

- a* – исходная,  $\times 140$ ; *б* – отдельные микротрещины,  $\times 450$ ; *в* – микротрещины у полигонизационных стенок,  $\times 140$ ; *г* – микротрещины в зоне субгранц,  $\times 140$ ; *д* – микроразрушения при термоударе с температурой  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 140$ ; *е* – дислокационная структура пластин гематита,  $\times 360$

полигонизационных стенок, созданных в период выращивания кристалла. Эти микротрещины ориентированы под углом  $\sim 60^{\circ}$  или нормально к плоскости стенки (рис. 3, *в*). Если плотность дислокаций в стенке невелика, трещин, как правило, не возникает. Очагами зарождения микроразрушений, особенно после двухкратного цикла нагрев – охлаждение с большими скоростями ( $200\text{ }^{\circ}/\text{ч}$ ), могут являться и тройные стыки субзерен. При взаимном расстоянии стыков в  $200\dots 250\text{ }\mu\text{м}$  трещины пересекают почти весь материал между ними.

Наиболее опасными оказываются зоны кристалла с повышенной плотностью исходных субгранц и дислокаций между ними. Здесь наблюдается трещинообразование (рис. 3, *г*). Следует отметить, что большинство из выявляемых микротрещин на нетравленном шлифе совершенно неразличимы.

**II. Термоудар.** Образец длиной  $15\dots 20\text{ }\text{мм}$  и диаметром  $14\dots 16\text{ }\text{мм}$  помещался в предварительно нагретую до температуры  $500\dots 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  печь, выдерживался при соответствующей температуре  $\sim 5\text{ с}$  и вынимался на воздух. Проводился и двухкратный термический удар с промежуточным охлаждением до комнатной температуры. Перед нагревом одна из поверхностей среза, представляющая собой плоскость  $\{100\}$  или отличающаяся от нее на  $5\dots 7^{\circ}$ , приготавливалась как металлографический шлиф и протравливалась на исходную структуру. После теплового воздействия образец вновь протравливался.

Оказалось, что термические удары до температур 600...700 °С не вызывают видимых изменений в структуре. Первые микротрещины с размерами  $(20...30) \cdot 10^{-6}$  м появляются при температуре 800...850 °С по периферии цилиндра в участках с повышенной плотностью исходных дефектов. После двухкратного термического удара при 800 °С возникает множество таких микротрещин в кольцевой зоне  $(0,15...0,20) \cdot 10^{-3}$  м от края. В бездефектных участках и в центральных зонах образца трещин либо вовсе нет, либо они настолько мелкие, что легко удаляются при повторной химической полировке.

В случаях термоудара при температурах 900...1000 °С пораженная микротрещинами зона распространяется уже на глубину  $(0,5...0,7) \cdot 10^{-3}$  м, размеры их достигают  $(7...10) \cdot 10^{-5}$  м, трещины более широкие и ориентированы в основном вдоль радиусов. При двухкратном термоударе при этих температурах возможно объединение поверхностных микротрещин с образованием микровыколов материала.

Очень жестким оказывается термический удар при 1100 °С. Кольцевая область в  $(1,0...1,5) \cdot 10^{-3}$  м испещряется сетью крупных радиальных и окружных микротрещин (рис. 3, д). Послойное споллировывание показало, что глубина их проникновения составляет  $(0,8...1,5) \cdot 10^{-3}$  м. Наибольшая плотность микротрещин также связана с исходными дефектами структуры, хотя значительное количество возникает и в бездефектных участках.

### Обсуждение результатов

1. Уменьшение коэффициента линейного расширения в диапазоне 400...600 °С можно связать со следующим обстоятельством. Известно, что при отжиге на воздухе в феррите интенсивно развивается фазовое превращение – образование немагнитного гематита [2]. Первые оптически различимые пластинки новой фазы отмечаются при температурах 400...500 °С, далее они увеличиваются в размерах. Как показывает химическое травление, границы пластин имеют дислокационную структуру и кристаллографическую ориентацию (рис. 3, е, указаны стрелками). Это позволяет предполагать, что зарождение центров гематита происходит по сдвиговому механизму, наподобие зародышей мартенситных игл в сталях, путем локального перемещения дислокаций типа двойникоющих в плоскостях {111} под действием высоких термоупругих напряжений, возникающих, во-первых, за счет сравнительно быстрого нагрева ( $\sim 200$  °С/ч), во-вторых, их концентрации на микроскопических дефектах (поры, включения, плотная сетка субграниц), образующихся на стадии выращивания монокристалла. При длительном нагревании в атмосфере воздуха за счет диффузии кислорода эти зародыши разрастаются в мощные выделения гематита, резко снижающего магнитные свойства феррита. Без доступа кислорода воздуха зародыши-пластинки не развиваются и на не травленной поверхности и даже травленной при небольших увеличениях остаются трудно различимыми.

Так как подвижность дислокаций в феррите даже при повышенных температурах чрезвычайно затруднена [3], вследствие чего феррит относится к классу очень хрупких материалов, образование многочисленных микроскопических центров новой фазы является весьма энергоемким процессом. Оно сопровождается быстрым снижением уровня напряжений и значительным поглощением подводимой тепловой энергии. По мере падения интенсивности актов возникновения новых зародышей фазы гематит напряжения увеличиваются, возрастает и коэффициент расширения.

Стабилизация коэффициента расширения в интервале 700...800 °С при первом нагреве и его некоторое уменьшение при повторных, вероятно, обусловлены наличием других, более энергоемких процессов, протекающих в материале, а

именно, зарождением микроразрушений. Вблизи как исходных, так и вновь возникающих дефектов вследствие концентрации термоупругие напряжения могут превысить предел прочности и вызвать локальное разрушение. Однако, в отличие от механического нагружения, когда вершина появившейся трещины является сильным концентратором упругих напряжений, и вследствие этого последняя быстро растет, при тепловом воздействии даже небольшие сдвиги материала сопровождаются релаксацией термических напряжений в близлежащих зонах и прекращением распространения трещин. Поэтому в ходе продолжающегося или повторного нагрева концентрации термоупругих напряжений достигаются в других, ранее нерелаксированных участках, в которых и появляются новые микроразрушения. В результате создается сетка микроскопических трещин, не переходящих в макроразрушение.

II. При термическом ударе, исходя из решений уравнения теплопроводности, определялось распределение температуры по сечению цилиндра для разных температур печи. Например, для температуры 700 °С оно имеет вид, представленный на рис. 4.

Кривая 1 для случая  $t = 5$  с,  $r = 0$  – середина образца; кривая 2 –  $t = 5$  с,  $r = \pm 10$  мм – край цилиндра. Время полного прогрева должно составлять  $\sim 9 \dots 10$  с. В первые моменты термоудара температура в разных точках образца различна. Температурный градиент по сечению создает нестационарные термоупругие напряжения. Согласно [4, 5] на ЭВМ были рассчитаны радиальные ( $\sigma_{rr}$ ) и окружные ( $\sigma_{\phi\phi}$ ) термические напряжения в зависимости от безразмерного радиуса  $\rho = r/R$  и безразмерного времени  $\tau = at/R^2$  (рис. 5). Здесь  $r$  – координата относительно оси цилиндра радиусом  $R$ ;  $t$  – время нахождения образца в нагретой печи;  $a$  – коэффициент температуропроводности.

Если при температуре 500 °С окружные напряжения на поверхности цилиндра и вблизи нее в 1,5...2 раза меньше предела прочности феррита  $\sim (10,5 \dots 11,5) \times 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, то при 800...900 °С они практически достигают его значений. При температуре 1000 °С и выше зона высоких окружных напряжений распространяется и в глубинные слои материала. Напротив, радиальные и осевые термонапряжения при всех температурах оказываются существенно меньшими предела прочности.

Отсутствие каких-либо видимых изменений в структуре при термоударах 600...700 °С даже в местах скопления ростовых дефектов и в бездефектных участках при температурах 800...850 °С, как и в случае постепенного нагрева, обусловлено быстро протекающими актами зарождения центров гематита. Но из-за кратковременности теплового воздействия пластинки остаются оптически невидимыми.

При более высокотемпературных термоударах за счет теплопроводности длительность теплового воздействия возрастает и уже при 900...950 °С вся поверхность кристалла и приповерхностный материал покрыты сеткой кристаллографически ориентированных тонких белых линий (рис. 3, д). Это выросло за счет присутствия кислорода воздуха до оптически разрешимых размеров пластинки гематита. Их плотность  $\sim 5 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> максимальна у края образца и резко уменьшается вглубь. С дальнейшим повышением температуры до 1100 °С плотность пластин увеличивается, растет и поражаемая ими область кристалла.

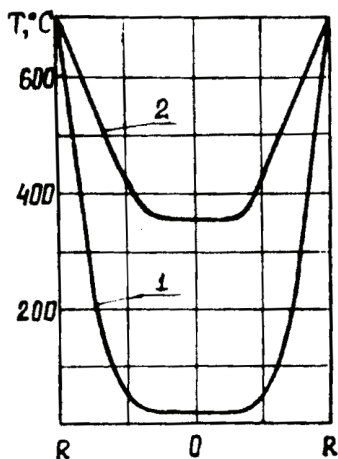


Рис. 4 Распределение температуры в цилиндре

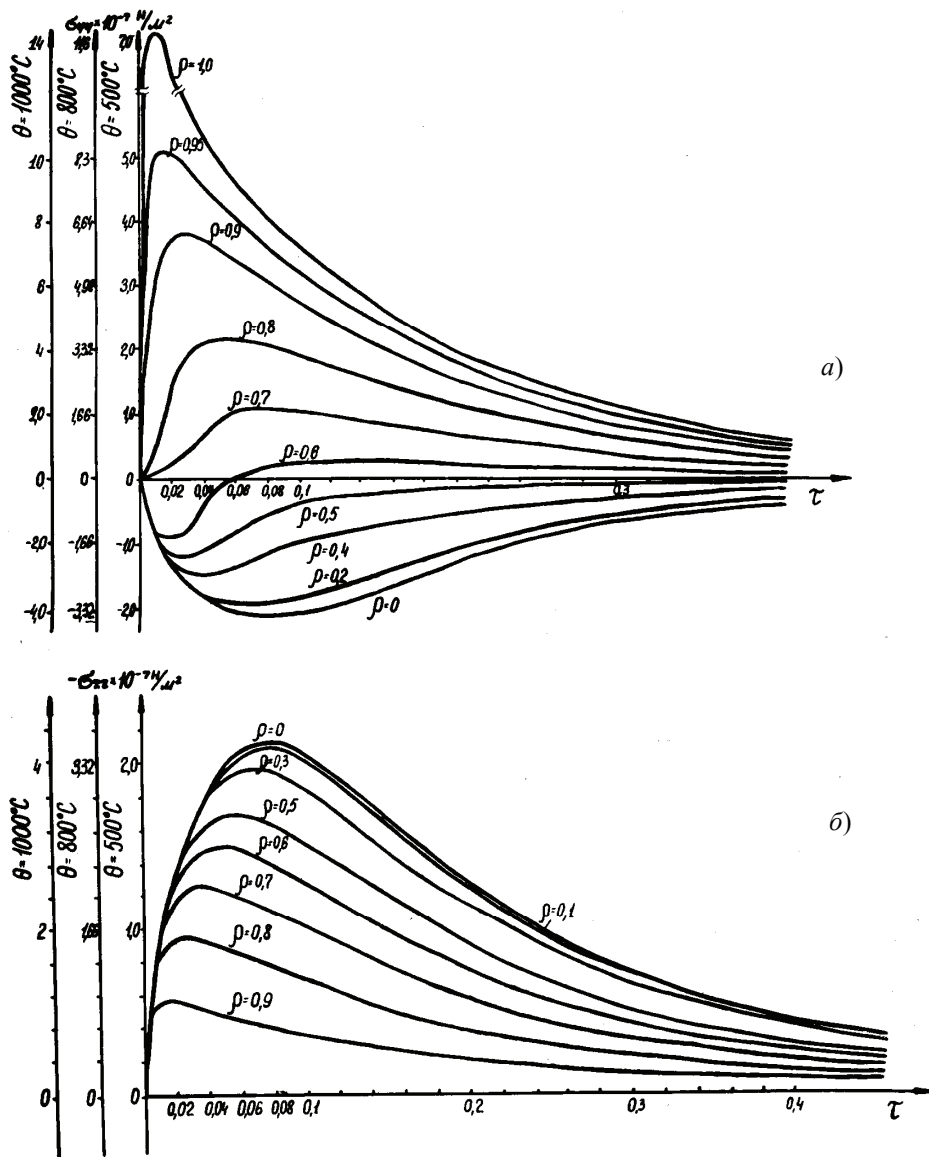


Рис. 5 Окружные (а) и радиальные (б) термические напряжения

Однако при термоударах, начиная с 800...850 °С, преобладающими в разрядке напряжений становятся процессы трещинообразования. Сначала важную роль играют ростовые дефекты, особенно достаточно крупные поры и включения, как резкие концентраторы напряжений. Именно вблизи них и скоплений субграниц образуются первые микротрещины. В бездефектных участках трещин не возникает.

После 900...950 °С, когда высокие термические напряжения, даже частично релаксированные гематитными зародышами, остаются значительными, помимо крупных дефектов концентраторами оказываются и мелкие. Достаточными для зарождения трещин являются микроскопические включения и небольшие скопления дислокаций. Смена знака напряжений при цикле нагрев – охлаждение, особенно при повторных термоударах, приводит к расширению микротрещин, их объединению и более интенсивному прорастанию вглубь кристалла.

### *Список литературы*

1. Hanke J. Zeitschrift für angewandte Physik / J. Hanke, H. Burger. – 1962, Band XIV, Heft 3. – S. 168 – 174.
2. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Metallurgiya, 1979. – 115 с.
3. Крупицка С. Физика ферритов / С. Крупицка. – М.: «Мир», 1976. – 275 с.
4. Мелан Э. Термоупругие напряжения, вызываемые стационарными температурными полями / Э. Мелан, Г. Паркус. – М.: Физматгиз, 1958. – 123 с.
5. Паркус Г. Неустановившиеся температурные напряжения. – М.: Физматгиз, 1963. – 82 с.

---

## **To the Behavior of Monocrystal Ferrite under Thermal Influence**

**A.M. Savelyev**

*Department of Physics, TSTU*

**Key words and phrases:** hematite; dilatometry; dislocation; micro- and macro-destruction; monocrystal ferrite; thermal impact; chemical pickling.

**Abstract:** Processes of relaxation of induced thermoelastic stress in monocrystal Mn-Zn ferrite by means of vacuum dilatometry and thermal impact are studied. It is found out that linear expansion coefficient and temperature vary differently. Within 400...700 °C sharp reduction with minimum at 600 °C takes place. Above 700 °C coefficient stabilizes at the same level or reduces slightly. Both at dilatometric heat and thermal impact under different temperatures different mechanisms influence relaxation of elastic stress. At first the main ones are shift processes of plate nucleation of non-magnetic hematite phase, then – the acts of cracking. The role of growing and newly originated structure defects as stress concentrators changes.

---

## **Über das Verhalten des monokristallinen Ferrits bei der thermischen Einwirkung**

**Zusammenfassung:** Durch die Methoden der Vakuumdilatometrie und des thermischen Stoßes sind die Relaxationsprozesse der lenkenden thermoelastischen Spannungen im monokristallinen Ferrit Mn-Zn untersucht. Es ist festgestellt, daß linearer Ausdehnungskoeffizient sich mit der Temperatur unidentisch verändert. Im Intervall 400...700 °C geschieht die starke Verminderung mit dem Minimum bei 600 °C. Über 700 °C wird der Koeffizient auf einem Niveau stabilisiert oder vermindert. Sowohl bei der dilatometrischen Erwärmung, als auch bei den Thermostößen herrschen bei verschiedenen Temperaturen in der Relaxation der elastischen Spannungen verschiedene Mechanismen vor. Am Anfang sind die Verschiebungsprozesse der Entstehung von Platten der unmagnetischen Phase des Hämatits am wichtigsten und später – die Akte der Ribbildung. Die Rolle der wieder entstehenden Strukturdefekte als Spannungskonzentratoren wird sich auch verändert.

## **Sur le comportement du ferrite monocristallin au cours d'une action thermique**

**Résumé:** Par les méthodes de la dilatométrie à vide et du choc thermique sont étudiés les processus de la relaxation des tensions thermoélastiques induites dans un ferrite monocristallin Mn-Zn. Il est établi que le coefficient de la dilatation linéaire change avec une température inégalement. Dans l'intervalle de 400...700 °C a lieu une diminution avec un minimum de 600 °C. Après 700 °C le coefficient est stabilisé sur un seul niveau ou bien se diminue un peu. Avec un chauffage dilatométrique et avec un choc thermique à des températures différentes de différents mécanismes se trouvent prédominés dans la relaxation des tensions élastiques. Au début se sont les processus de décalage de la naissance des plaquettes de la phase non magnétique, puis – les actes de la fissuration. Le rôle des défauts de la structure de croissance et de ceux qui apparaissent de nouveau ainsi que des concentrateurs des tension change.

---