

Antoni KWIATKOWSKI

SZKOŁA GŁÓWNA SŁUŻBY POŻARNICZEJ  
ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa

## Z badań nad rozrostem ziaren w procesie spiekania ferrytu niklawo-cynkowego o składzie zbliżonym do $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ w temperaturze 1573 K

### WSTĘP

Obserwowane w spiekach ceramicznych skokowe zmiany właściwości fizycznych /mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych itp./ są powodowane przemianami fazowymi, strukturalnymi i teksturowymi, zachodzącymi podczas długotrwałego spiekania.

Rozrost ziaren podczas spiekania tworzyw ceramicznych jest związany z dyfuzyjnym przeniesieniem masy pomiędzy stykającymi się ziarnami. W wyniku tego procesu następuje zwiększenie objętości jednych, a znaczne zmniejszenie lub całkowity zanik sąsiednich ziaren. W miarę wzrostu czasu spiekania rośnie liczba ziaren dużych; jednakże ziarna drobne nie zanikają całkowicie [1].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad gwałtownym powiększaniem się ziaren ferrytu niklawo-cynkowego o składzie zbliżonym do  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  w procesie spiekania, na skutek tworzenia między stykającymi się ziarnami niskokątowej granicy skośnej.

### PRACE EKSPERYMENTALNE

Długotrwałe spiekanie ferrytów o składzie  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  w różnych temperaturach wykazało, że w temperaturze 1573 K ich ziarna monokrystaliczne ulegają deformacji plastycznej oraz procesowi wzrostu i rekrytalizacji. Deformacja plastyczna ziaren jest widoczna szczególnie na powierzchni



badanego spieku. Na rys. 1 pokazano próbkę ferrytu spiekaną przez 10 godzin, wypolerowaną mechanicznie i wytrawioną 50-procentowym kwasem solnym, dla ujawnienia granic międzyziarnowych.

Wypolerowane płytki ferrytowe /nietrawione/ poddawano dalszemu spiekaniu w temperaturze 1573 K. Próbki do badań pobierano z różnych czasów spiekania w tej temperaturze. Na rys. 2 przedstawiono próbkę po 20 godzinach spiekania, ochłodzoną z szybkością 50°/h.

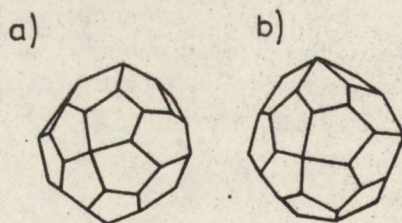
Pod wpływem temperatury 1573 K i czasu spiekania pierwotnie płaska powierzchnia zeszlifowanych i wypolerowanych ziaren uległa wypiętrzeniu /sferoidyzacji/, przy czym naciskające na siebie ziarna uległy, w obszarze styku, wyraźnemu zgnieceniu.

Skrócenie czasu chłodzenia próbek do 120°/h powoduje większe deformacje plastyczne /zgniecenia/ pomiędzy poszczególnymi stykającymi się ziarnami /rys. 3/.

Próbkę wyjętą z pieca po 30 godzinach spiekania do temperatury otoczenia pokazano na rys. 4. Szybkie schłodzenie wywołało także zmiany rekrytalizacyjne w niektórych ziarnach.

O tym, że w procesie spiekania w temperaturze 1573 K cała masa poszczególnych ziaren w spieku uplastyczniała się, świadczą zarówno wyniki badań pokazane na rys. 3 i 4, jak również obraz powierzchni próbki spiekanej przez 40 godzin, a następnie ochłodzonej przez umieszczenie w oleju silikonowym o temperaturze 273 K /rys. 5/.

Pod wpływem oziębienia nastąpił gwałtowny skurcz materiału, o czym świadczą głębokie szczeliny pomiędzy ziarnami. Same ziarna uległy rekrytalizacji, w wyniku której pojawiły się na ich powierzchni ściany charakterystyczne dla krystalograficznego układu regularnego o stosunkowo rzadko spotykanym, dla tych materiałów pokroju 24-ścianu pentagonalnego /rys. 6/.



Rys. 6. 24-ścian pentagonalny  $3L^4 4L^3 6L^2$   
a/ lewy, b/ prawy



Niektóre ziarna podczas wzajemnego zgniatania łączą się ze sobą trwale, tworząc jedno duże ziarno, inne - mimo bardzo dużych nacisków wzajemnych /o czym świadczy ich trwałe odkształcenie/ - nie ulegają połączeniu jak to widać na rys. 7 w górnej jego części.

W badanych próbkach ferrytu spiekanego w 1573 K przez 30 godzin i chłodzonego do temperatury otoczenia przez 10 minut zaobserwowano, pod wpływem trawienia w 50-procentowym kwasie solnym, także charakterystyczną porowatość /rys. 8/.

Ujawniona w wyniku trawienia warstwowa struktura ziarna sugeruje, że na płaszczyznach poślizgu, w wyniku licznych defektów sieci krystalicznej, nastąpiło skupienie ukierunkowanych dyslokacji i spływ do utworzonych w ten sposób kanałów wakanacji z bezpośredniego otoczenia. Tworzenie tego typu struktury obserwowano także dla monokryształów ferrytu niklawo-cynkowego, wytworzonych przez krystalizację ze stopionego PbO [2] /rys. 9/.

Śledząc proces trawienia próbek ferrytu niklawo-cynkowego 50-procentowym kwasem solnym w funkcji czasu, zaobserwowano różnicę w intensywności roztrawiania styku płaszczyzn ścian sąsiadujących ze sobą ziaren, i to zarówno dla ziaren znajdujących się na powierzchni spieku, jak i w jego wnętrzu [3]. Różnice te przedstawiono na zdjęciach z mikroskopu skaningowego /rys. 10/.

Jak wykazały badania [4] intensywność roztrawiania stykających się ścian ziaren ferrytu jest zależna od stopnia orientacji sieci krystalicznych, ujawnionych dzięki wytrawianiu izokształtnych mikroporów na powierzchni /rys. 10b/. W przypadku dużych różnic w zgodności orientacji sieci krystalicznych stykających się ścian, płaszczyzna ich styku ulega intensywnemu roztrawianiu, jak to pokazano na rys. 11. Tworzeniu się dużych obszarów bezpośredniego styku płaszczyzn sąsiednich ziaren sprzyja wykazana plastyczność masy ziaren ferrytowych w temperaturze 1573 K. Dzięki temu płaszczyzny zostają do siebie w czasie dociskania "dopasowane elastycznie".

Z analizy wyników badań morfologicznych w mikroskopie skaningowym wynika, że trwałe połączenie dwóch ziaren występuje jedynie w przypadku dużej zgodności nakładania się na siebie sieci krystalicznych stykających się płaszczyzn lub ich fragmentów. Natomiast ziarna stykające się ze sobą płaszczyznami o znacznej rozbieżności parametrów sieci krystalicznej, mimo dużych nacisków mechanicznych i trwałego przylegania do siebie płaszczyzn dwóch ziaren, nie łączą się ze sobą nawet podczas długotrwałego spiekania. Obecność w płaszczyźnie złączenia się dwóch ziaren licznych defektów typu ubytków sieci krystalicznej, a także wakanacji i dyslokacji powodują, że miejsce styku będzie ulegało intensywniejszemu trawieniu niż wolne od tak dużej ilości defektów calizny obu ziaren w jego pobliżu.



W celu potwierdzenia oddziaływania sieci krystalicznej jednego ziarna na inne ziarna, pozostające z nim w styku, przeprowadzono badania nad spiekaniem w temperaturze 1573 K tabletek, składających się z drobnoziarnistego ferrytu niklawo-cynkowego o składzie  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$  i monokryształów o składzie  $Zn_{0,53}Ni_{0,47}Fe_2O_4$ , wytworzonych przez krystalizację ze stopionej mieszaniny soli: KCl i KF [5]. Na rys. 12 pokazano typowy wygląd monokryształów zastosowanych do badań.

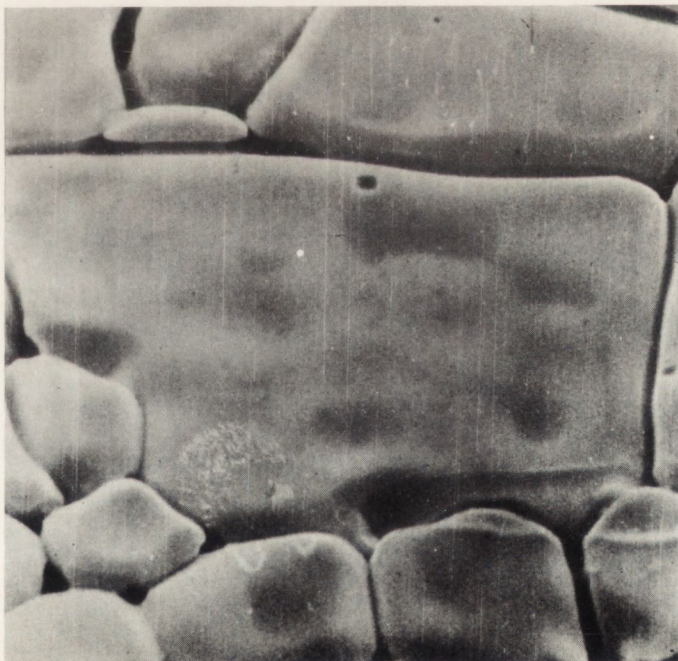
Wielkość pojedynczych monokryształów zawarta była w granicach 1 do 100  $\mu m$ . Największą ilościowo frakcję stanowiły kryształy o wielkości 20 do 50  $\mu m$ .

Dokładnie wymieszano proszek ferrytowy w ilości 95% wagowych z monokryształami w ilości 5% wagowych bez dodatków spoiwa. Tabletki o wymiarach: średnica 15 mm, wysokość 10 mm, uformowano na prasie pod ciśnieniem 1110  $kg/cm^2$ , dobranym eksperymentalnie. Spiekanie prowadzono w silitowym piecu komorowym w atmosferze powietrza. Po osiągnięciu w piecu temperatury 1573 K prowadzono spiekanie w tej temperaturze do 70 godzin, pobierając z różnych czasów spiekania próbki do badań. Część próbek ogrzano do temperatury 1873 K i spiekano w tej temperaturze przez około 2 godziny. Na rys. 13 pokazano typowy fragment powierzchni tabletki pobranej do badań po osiągnięciu temperatury 1573 K i spiekaniu przez około 1 godziny. W badanym materiale widać początkowe stadium rozrastania się ziaren ferrytu. Pojedyncze ziarna wykazują tendencję do "przypiekania się" do powierzchni kryształu. Trwałe połączenie niektórych rozrastających się ziaren podstawowej masy ferrytu do powierzchni monokryształu widoczne jest szczególnie dobrze na przełomie próbki pokazanym na rys. 14. Z rys. 14 typowego dla przełomów próbek wynika, że nie wszystkie ziarna stykające się z powierzchnią monokryształu weszły z nią w trwałe kontakty. W miarę upływu czasu spiekania w badanych tabletkach obserwowano, podobnie jak we wcześniej opisanych spiekach bez monokryształów, rozrost ziaren ferrytu w całej masie spiekanej tabletki, z tym że w obszarze przyłączenia ziaren do powierzchni monokryształu występuje stosunkowo duża liczba porów. Zaobserwowano, że zasięg oddziaływania monokryształu na otaczający obszar ziaren drobnych jest stosunkowo duży. Na rys. 15 pokazano fragment powierzchni tabletki spiekanej przez 70 godzin. Z przedstawionego zdjęcia wynika, że zasięg oddziaływania monokryształu obejmuje obszar większy od jego wielkości. Zahamowanie rozrostu ziarna "sterowanego przez monokryształ" nastąpiło na granicy styku z innymi ziarnami otaczającymi go w spieku. O istnieniu uprzywilejowanego przyłączania ziaren drobnych do powierzchni monokryształu /wciąganie drobnych ziaren ferrytu w zasięg oddziaływania powierzchni monokryształu/ świadczy również obraz przełomu spieku pokazany na rys. 16. Na rysunku tym widoczne jest oddziaływanie płaszczyzn monokryształu na otaczającą drobnoziarnistą masę ziaren,



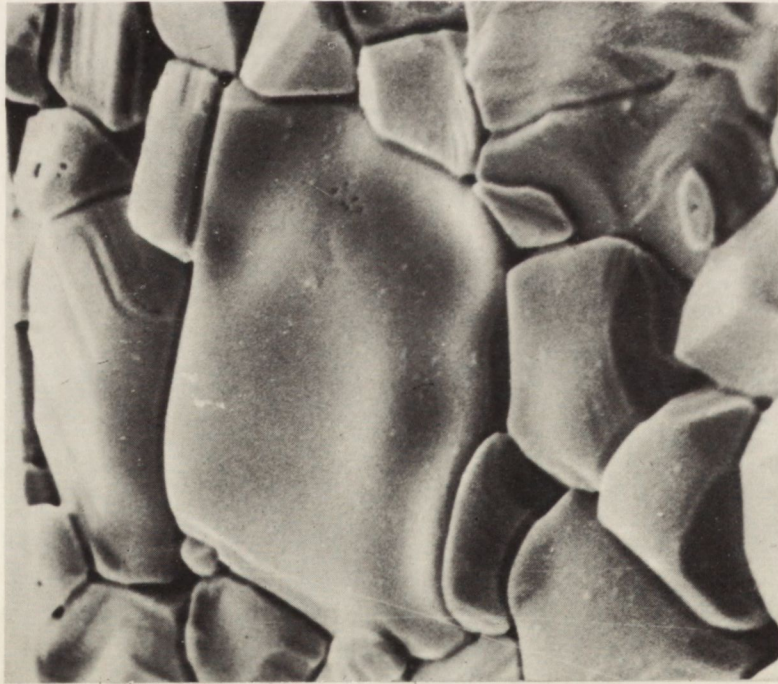


Rys. 1. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment powierzchni spieku ferrytu niklawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; próbka wycięta z wnętrza spieku, wypolerowana mechanicznie i wytrawiona w 50-procentowym wodnym roztworze kwasu solnego

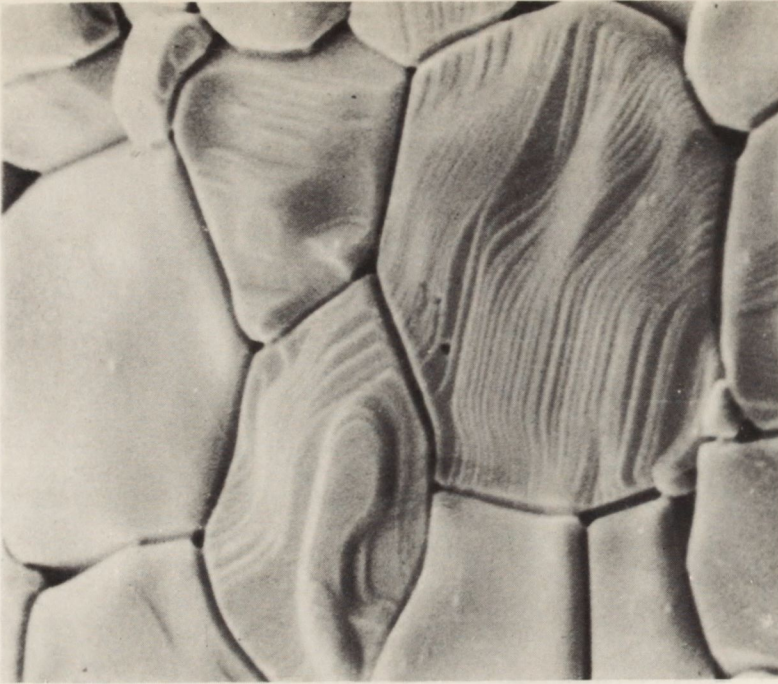


Rys. 2. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment powierzchni spieku ferrytu niklawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekane przez 20 godzin w temperaturze 1573 K i ochłodzonego z szybkością 50°/h





Rys. 3. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment powierzchni spieku ferrytu nikiawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekanego przez 20 godzin w temperaturze 1573 K i ochłodzonego z szybkością 120°/h

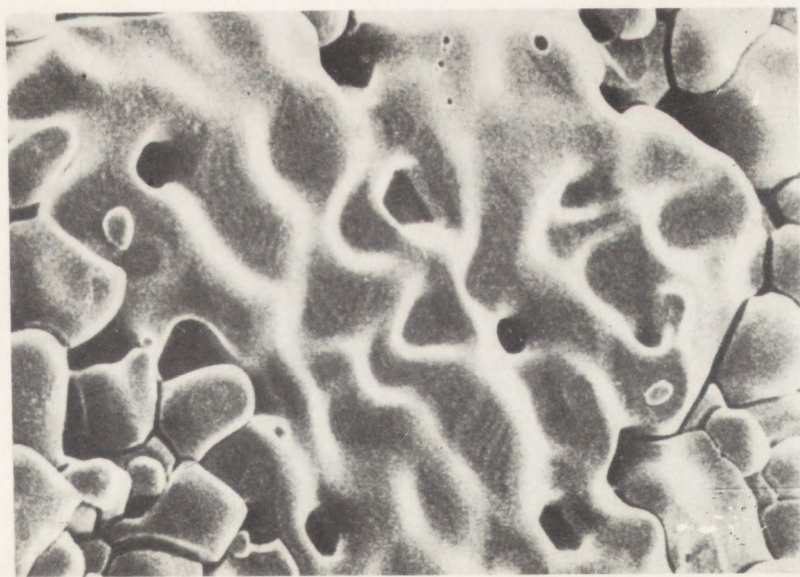


Rys. 4. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment powierzchni spieku ferrytu nikiawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekanego przez 30 godzin w temperaturze 1573 K i ochłodzonego do temperatury otoczenia przez 10 minut





Rys. 5. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000×. Fragment powierzchni spieku ferrytu niklawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekanego przez 40 godzin w temperaturze 1573 K i ochłodzonego gwałtownie do temperatury 273 K w oleju silikonowym

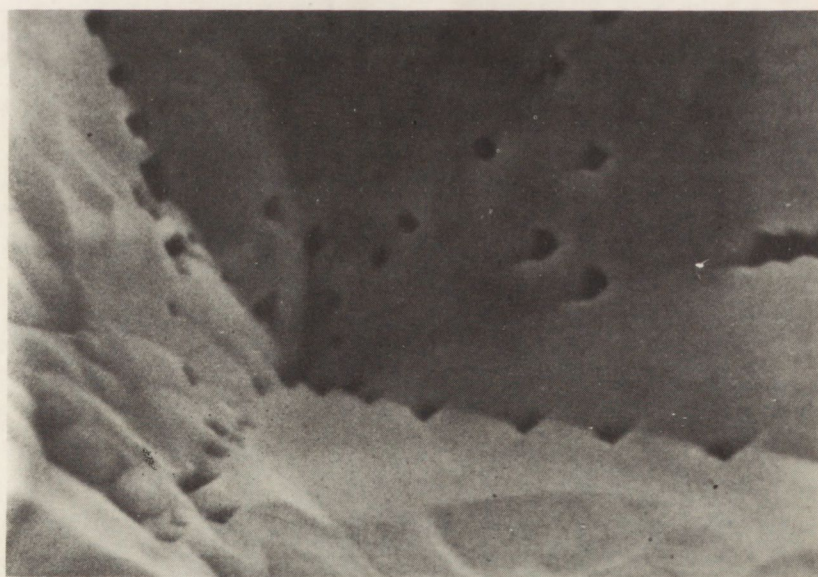


Rys. 7. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000×. Fragment powierzchni spieku ferrytu niklawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekanego przez 65 godzin w temperaturze 1573 K i ochłodzonego wraz z piecem do temperatury otoczenia



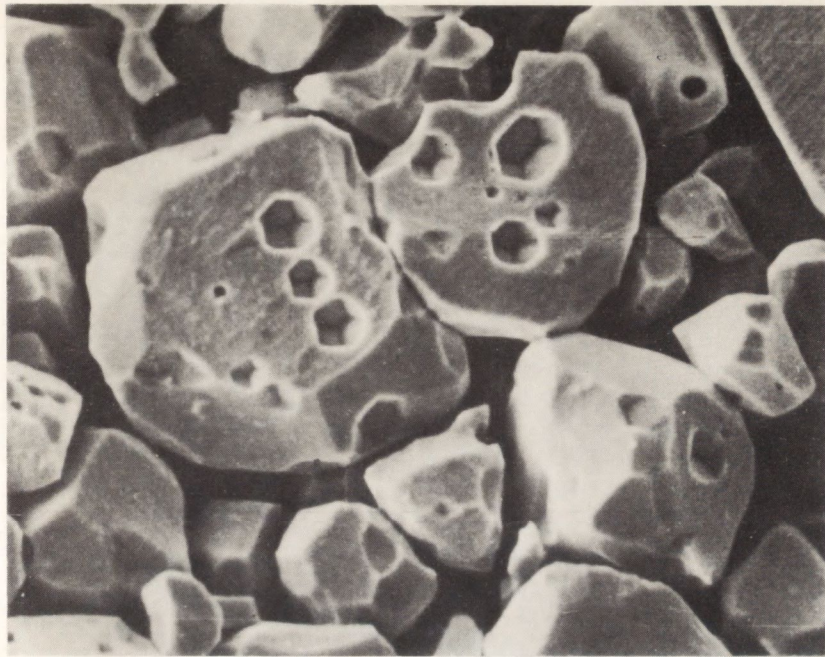


Rys. 8. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000 $\times$ . Fragment przełomu spieku ferrytu nikłowo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekane go przez 30 godzin w temperaturze 1573 K, ochłodzonego do temperatury otoczenia wraz z piecem i trawionego 50-procentowym wodnym roztworem kwasu solnego w temperaturze 323 K

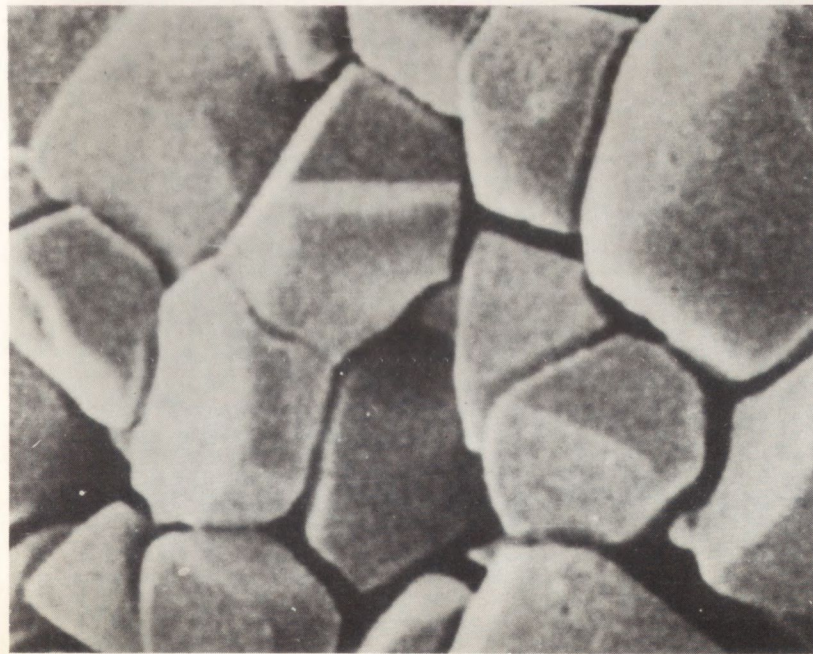


Rys. 9. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000 $\times$ . Fragment przełomu przez monokryształ ferrytu nikłowo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,47}\text{Zn}_{0,53}\text{Fe}_2\text{O}_4$  wykrystalizowanego ze stopionego  $\text{PbO}$





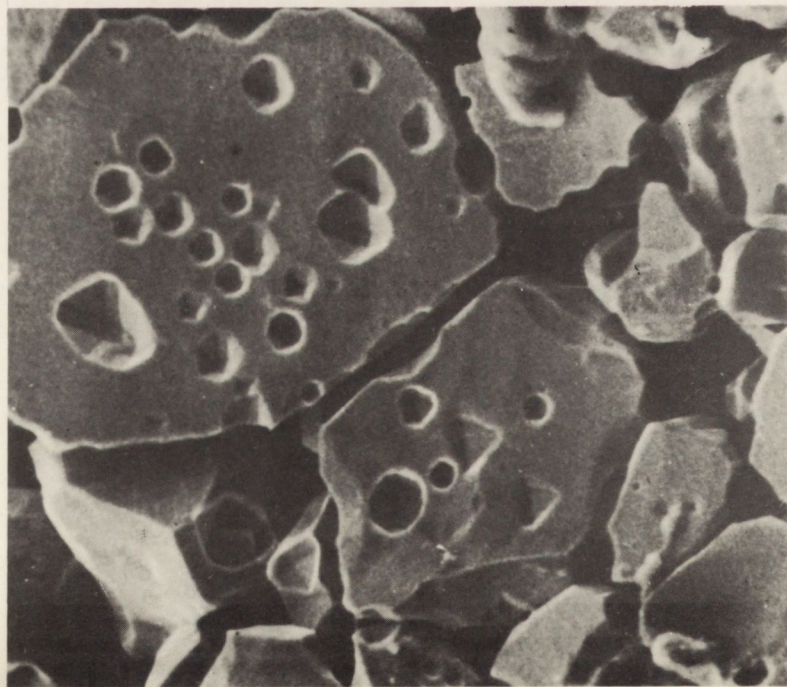
Rys. 10b



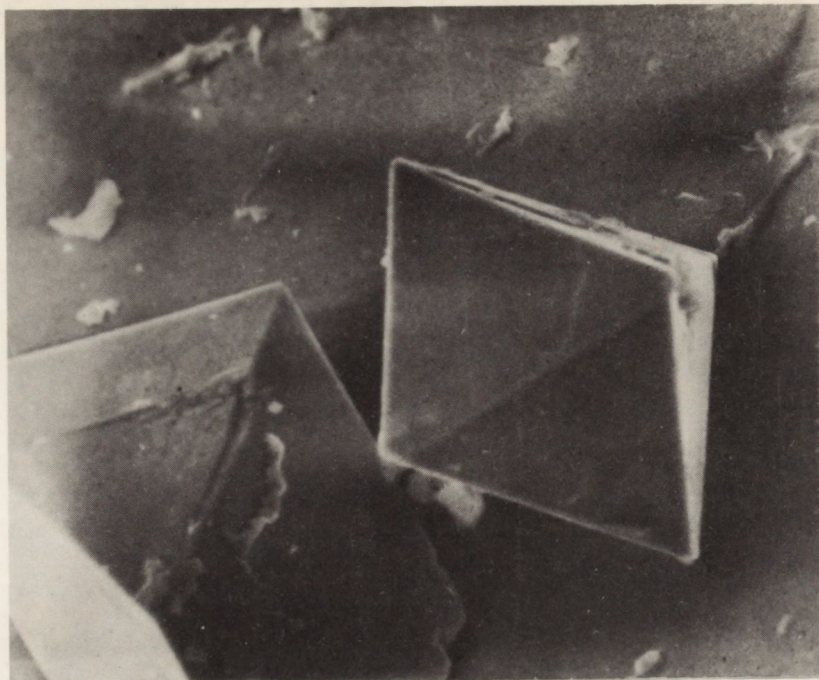
Rys. 10a

Rys. 10. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM - S1, pow. 3000x. Fragment powierzchni (a) i przelomu (b) spieku ferrytu niklawo-cynkowego  $Ni_{0,36}Zn_{0,64}Fe_2O_4$  spiekane przez 20 godzin w temperaturze 1573 K. Próbkę trawiono wodnym roztworem kwasu solnego



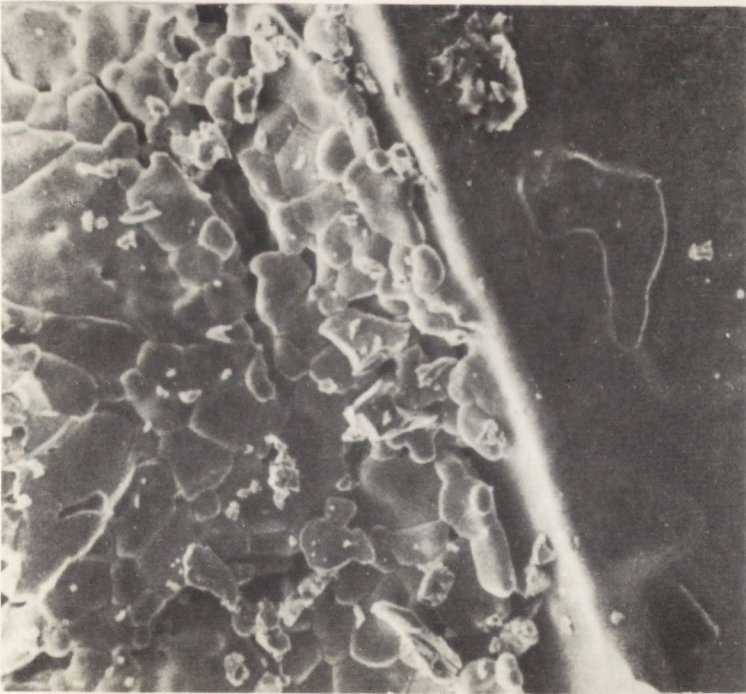


Rys. 11. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM - S1, pow. 3000 x. Fragment przelomu spieku ferrytu nikiawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zr}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spiekanego przez 20 godzin w temperaturze 1573 K. Probka trawiona 50-procentowym wodnym roztworem kwasu solnego

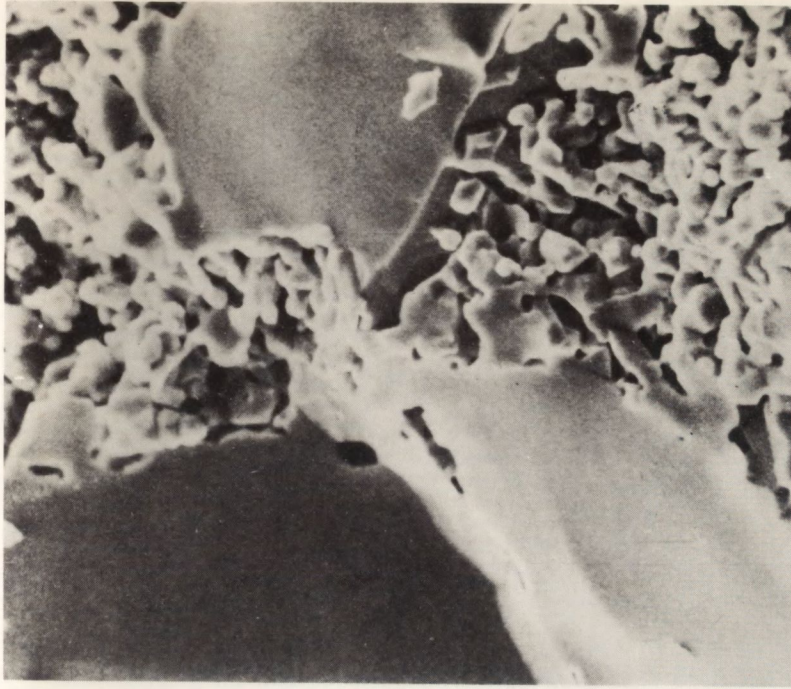


Rys. 12. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM - S1, pow. 3000 x. Monokrystalny ferrytu nikiawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,47}\text{Zr}_{0,53}\text{Fe}_2\text{O}_4$  wykrystalizowane ze stopionej mieszaniny soli KCl:KF



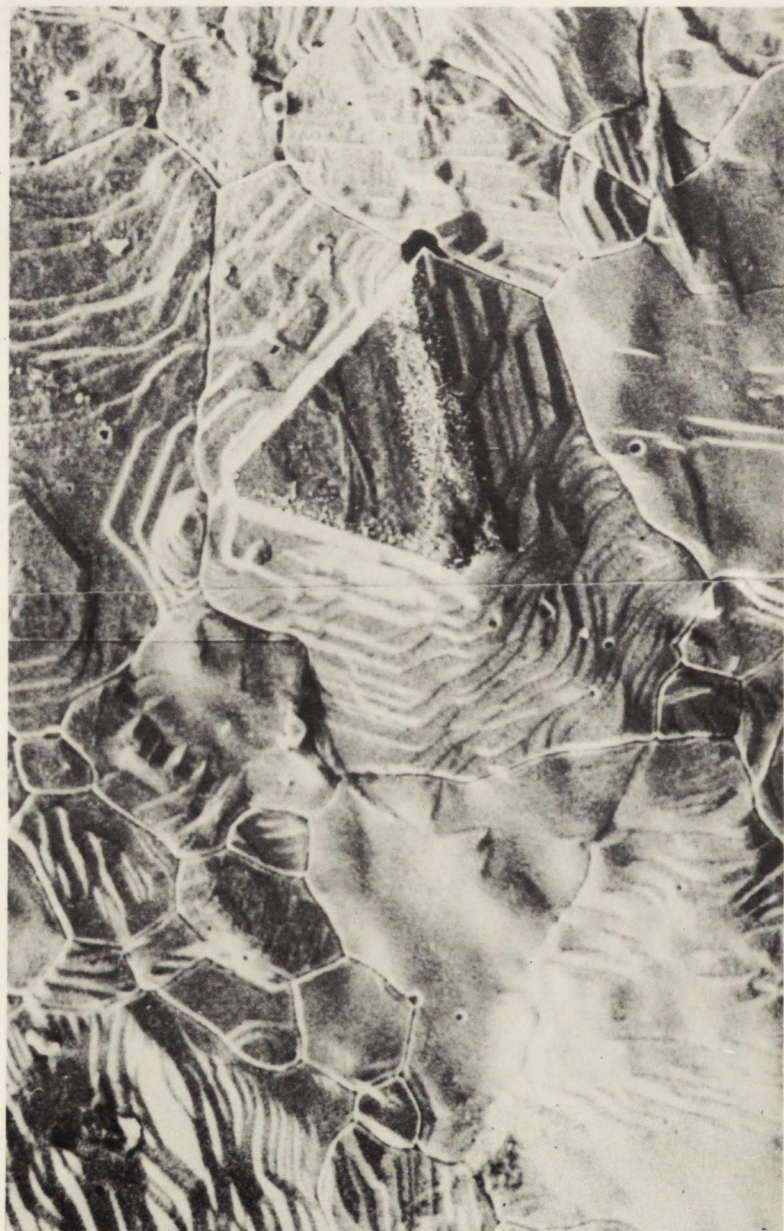


Rys. 13. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000 x. Fragment powierzchni spieku ferrytu nikiawo-cynkowego wytworzonego z mieszaniny monokryształów  $\text{Ni}_{0,47}\text{Zn}_{0,53}\text{Fe}_2\text{O}_4$  i proszku ferrytu  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  po spiekaniu przez 1 godzinę w temperaturze 1573 K



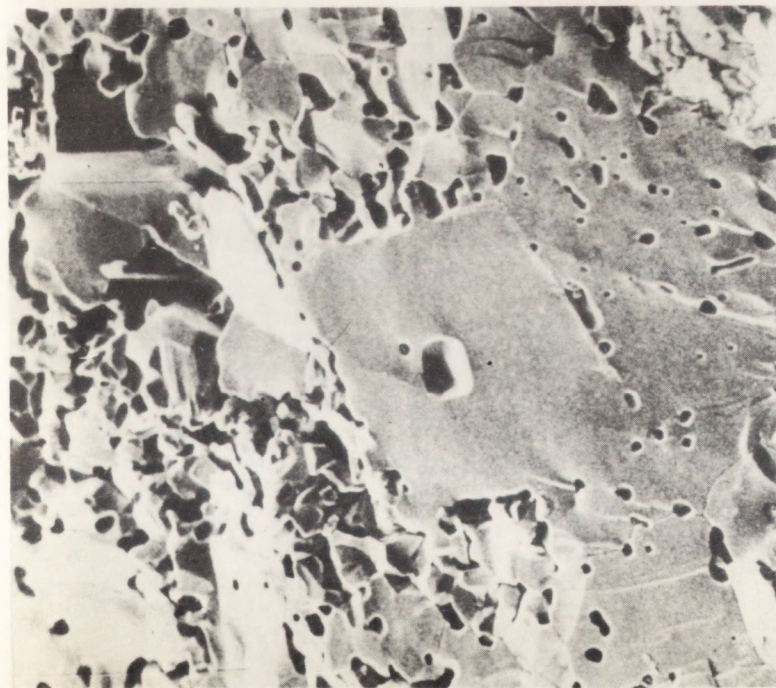
Rys. 14. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000 x. Fragment przełomu spieku ferrytu nikiawo-cynkowego wytworzonego jak opisano na rys. 13



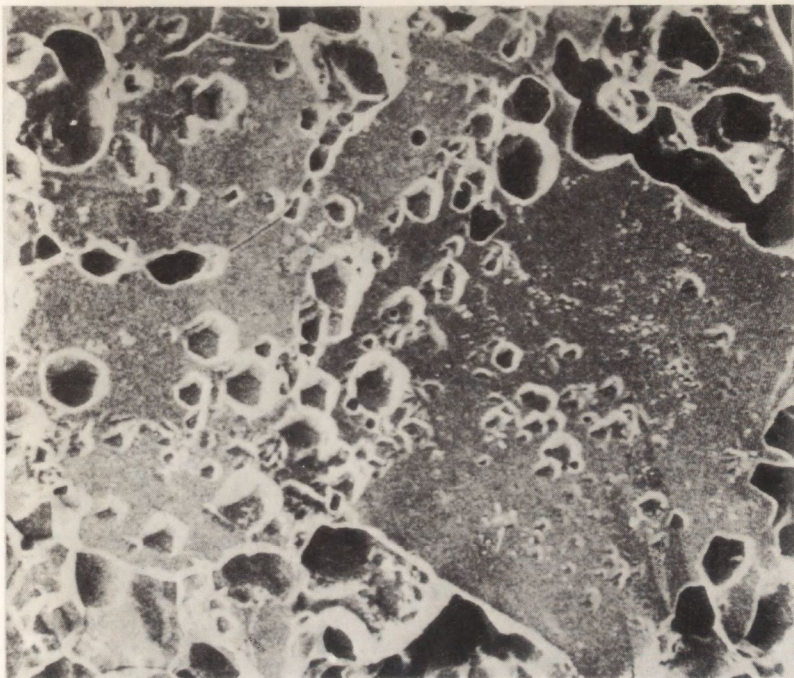


Rys. 15. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM - S1, pow. 1000 $\times$ . Fragment powierzchni spieku ferrytu niklowo-cynkowego o składzie jak na rys. 13 po spiekanu przez 70 godzin w temperaturze 1573 K



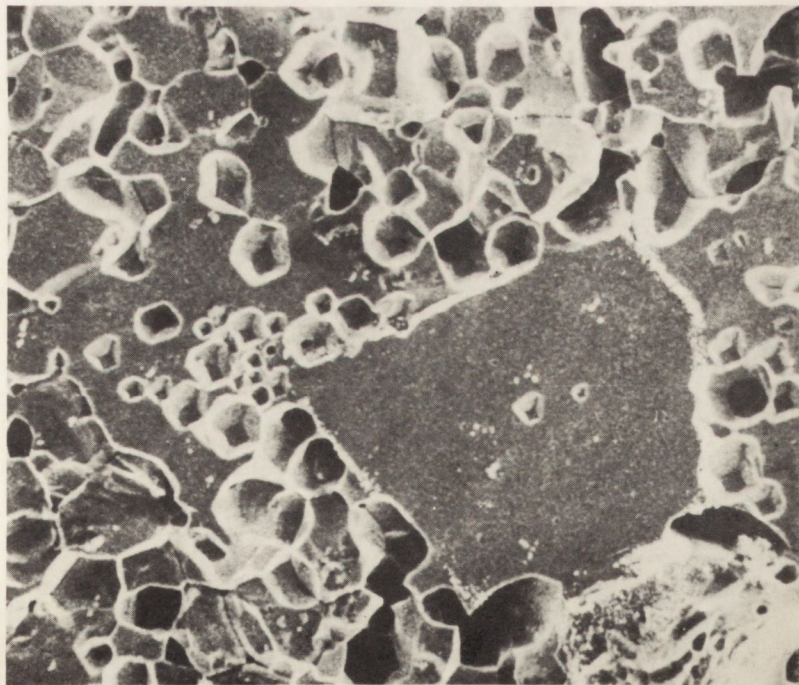


Rys. 16. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 1000x. Fragment przelomu spieku ferrytu niklawo-cynkowego o składzie jak na rys. 13 po spiekaniu przez 30 godzin w temperaturze 1573 K. Próbkę trawiono 50-procentowym wodnym roztworem kwasu solnego

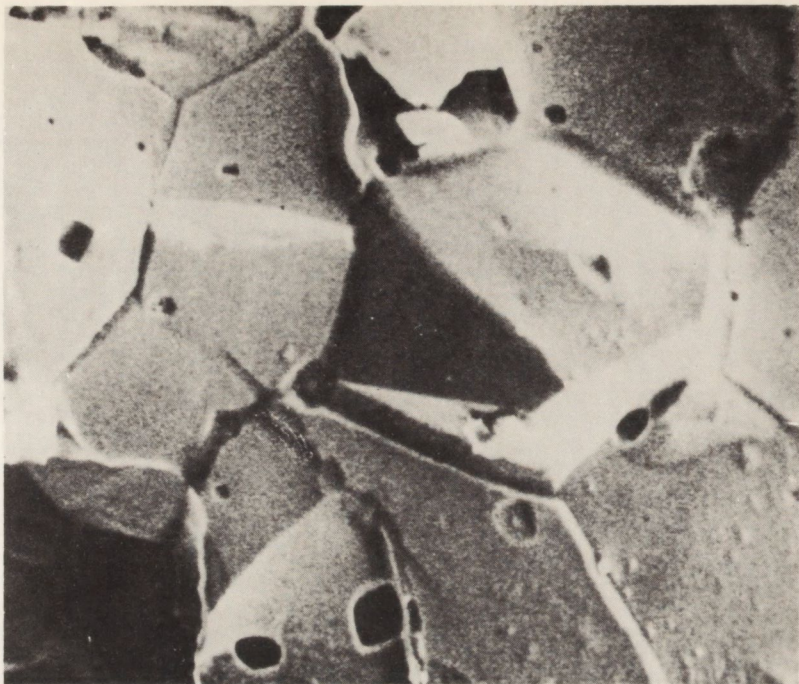


Rys. 17. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment przelomu spieku ferrytu niklawo-cynkowego o składzie jak na rys. 13 po spiekaniu przez 70 godzin w temperaturze 1573 K. Próbkę trawiono 50-procentowym wodnym roztworem kwasu solnego





Rys. 18. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment przelomu spieku ferrytu nikiawo-cynkowego o składzie jak na rys. 13 po spiekaniu przez 3 godziny w temperaturze 1573 K. Próbka trawiona 50-procentowym roztworem kwasu solnego



Rys. 20. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego JSM – S1, pow. 3000x. Fragment przelomu spieku ferrytu nikiawo-cynkowego  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  po spiekaniu przez 70 godzin w temperaturze 1573 K

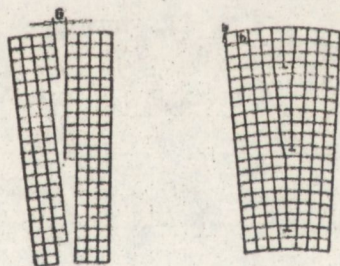


przekształcające duży obszar tabletki w jedno ziarno z wyraźnym wyodrębnieniem się monokryształu. Widoczna jest również duża porowatość przylegającego do monokryształu ziarna oraz to, że nie wszystkie płaszczyzny jednakowo intensywnie oddziałują na otaczające drobne ziarna ferrytu. Spowodowane to jest prawdopodobnie występowaniem na niektórych płaszczyznach monokryształu zanieczyszczeń hamujących ich oddziaływanie na otaczające ziarna lub obecnością pierwotnych porów.

W miarę narastania czasu spiekania i rozrostu ziaren obserwuje się dla próbek trawionych kwasem solnym, że duże ziarna przylączone do powierzchni monokryształu mają wytrawione pory o ścianach i krawędziach równoległych lub prawie równoległych do ścian i krawędzi roztrawionych izokształtnych porów wewnątrz ziaren monokryształów. Widać to wyraźnie na rys. 17.

Jak wykazały badania spiekania tabletek w temperaturze 1873 K przez 3 godziny /rys. 18/ oddziaływanie powierzchni monokryształów na otaczające ziarna ferrytu nie różni się od oddziaływania w temperaturze 1573 K.

W oparciu o wyniki badań można przyjąć, że na skutek intensywnych drgań węzłów sieci krystalicznej w przylegających do siebie pod małym kątem  $\theta$  ścianach ziaren następuje punktowe łączenie się obu sieci krystalicznych. Dzięki temu powstają warunki dla utworzenia się niskokątowej granicy skośnej /rys. 19/.



Rys. 19. Schemat tworzenia się niskokątowej granicy skośnej między przylegającymi do siebie powierzchniami sieci krystalicznych ziaren w spieku

a/ stykające się powierzchnie ziaren

b/ niskokątowa granica skośna między ziarnami

Tego typu granica łączenia się dwóch ziaren ma stosunkowo dużą liczbę defektów punktowych i liniowych, ujawniających się podczas intensywnego trawienia próbek 50-procentowym wodnym roztworem kwasu solnego /rys. 17 i 18/.



Badania wszystkich tabletek, składających się z proszku ferrytowego i monokryształów wykazały, że jeżeli w otoczeniu spiekanych ziaren nie znajdowały się monokryształy, to proces spiekania przebiegał w sposób nie różniący się od wcześniej opisanych dla spieków bez dodatku monokryształów. We wszystkich przypadkach tworzyła się struktura polikrysztaliczna z typowymi defektami: porami międzyziarnowymi i mikroporami wewnątrz ziaren. Typową strukturę fragmentów przełomów tabletek, gdy w otoczeniu rozrastających się ziaren nie występowały monokryształy ferrytu, przedstawiono na rys. 20.

#### WNIOSKI

W wyniku badań stwierdzono:

1. Ferryt nikłowo-cynkowy o składzie zbliżonym do  $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  w temperaturze 1573 K wykazuje znaczną plastyczność, powodującą sferoidyzację ziaren na powierzchni spieku i wypełnianie dużych porów w jego wnętrzu.
2. Trwałe łączenie się dużych ziaren, jeżeli w miejscu zetknięcia się ich płaszczyzn występuje zbliżona lub całkowita orientacja sieci krystalicznych /tworzy się niskokątowa granica styku ziaren/. Trwałemu łączeniu się ziaren sprzyja znaczna plastyczność ferrytu w temperaturze 1573 K.
3. Badania ujawniły oddziaływanie płaszczyzn sieci krystalicznej monokryształu ferrytu  $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  na otaczające drobne ziarna ferrytu o zbliżonym składzie chemicznym.

/Tekst dostarczono 6.VI.1984 r./



#### LITERATURA

1. Harmacińska J., Kwiatkowski A., Samusz Z.: Prace Instytutu Inżynierii Materiałowej - Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie 3/8/77/2/IM, 11, 1977
2. Mączka B.: Wytwarzanie ferrytu  $ZnNiCoFe_2O_4$  z produktów rozkładu odpowiednich szczawianów - Praca dyplomowa - Instytut Inżynierii Materiałowej Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie - 1976
3. Harmacińska J.: Badania nad wytwarzaniem ferrytu  $Zn_{1-x}Ni_x/Fe_2O_4$  ze szczawianów  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Praca dyplomowa - Instytut Inżynierii Materiałowej - Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie - 1978
4. Kwiatkowski A., Reszka J., Szwej W.: Science of Sintering 8, /2/, 157, 1976
5. Gilewicz A.: Badanie wpływu oddziaływania monokrystalicznego homogenego zarodka na spiekanie polikrystalicznego ferrytu Zn-Ni - Praca dyplomowa - Instytut Inżynierii Materiałowej Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie, 1978