

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE MECANICA

Ing. MIHAIL MANORA

TEZA DE DOCTORAT

CERCETARI METALURGICE ASUPRA FABRICARII
MAGNETILOR PERMANENTI DIN FERITA DE BARIU



CONducATOR STIINTIFIC
Prof. dr. Ing. MARIN TRUSCULESCU

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA

TIMISOARA 1989

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMISOARA	
B	554 248
C	ELA
Volumul	76 G
Dulap	Lil.

I N T R O D U C E R E

O serie întreagă de domenii de vârf ale tehnicii moderne au înregistrat progrese spectaculoase ca urmare a dezvoltării sub toate aspectele a materialelor magnetice. Aproape nici o ramură a metalurgiei fizice nu a fost marcată, într-un timp relativ scurt, de realizări atât de însemnate pe plan teoretic și practic, ca domeniul materialelor magnetice. Această dezvoltare impetuoasă se datorește perspectivelor, transformate în realități, de utilizare în scopuri tot mai diverse a magneților, pornind de la aparatele electrotcasnice și pînă la calculatoarele electronice, subansamblele aparaturii de măsură și control, subansamblele utilizate în aparatul de bord și de comandă al navelor spațiale și sateliților artificiali.

În ordinea apariției lor se cunosc trei mari grupe de materiale magnetice: aliajele metalice pe bază de Fe, Ni, Co, elaborate pentru prima dată în Japonia în 1917, materialele magnetice oxidice, cunoscute sub numele de ferite, elaborate pentru prima dată tot în Japonia în 1936 și materialele magnetice pe bază de pământuri rare, apariția lor datînd din perioada de sfîrșit a anilor '50.

Magneții fabricați din ferite și care poartă numele de magneți ceramici, concurează cu succes din punctul de vedere al prețului de cost și al performanțelor raportate prețului, magneții fabricați din celelalte două categorii de materiale.

Ca urmare a perspectivelor oferite de marea diversitate de substanțe inițiale de fabricație, de performanțele lor, de prețul de cost mult mai scăzut și nu în ultimul rînd de faptul că materia primă se găsește din abundență, magneții ceramici dețin supremația în ceea ce privește producția globală astfel că, la nivel mondial, ea a crescut rapid ajungînd la 300.000-400.000 t/an în valoare totală de cca 400 milioane dolari.

Necesitățile tot mai acute de magneți ceramici în industria românească a determinat construirea unei fabrici pe acest profil și anume întreprinderea de Ferite Urziceni, pusă în funcțiune în prima jumătate a anilor '70 cu producția de magneți de cca 300 t/an în 1975, și 1300 t/an în 1985 iar în 1990 cca 2500 t/an.

În România tendința și necesitatea actuală, se îndreaptă spre

înlocuirea cit mai rapidă a magneților metalici cu magneți ceramici, acolo unde condițiile de funcționare, gabarit și proprietăți fizice, nu ridică probleme deosebite și, de inițiere a unui program de re-proiectare a ansamblelor magnetice și magnetoelectrice acolo unde dificultățile nu îmbracă un aspect deosebit de complex.

Având în vedere aceste deziderate, în cadrul lucrării s-au urmărit două aspecte:

- elaborarea unei ferite de bariu cu caracteristici superioare materialului curent utilizat la noi în țară ca de altfel și în străinătate, în condiții industriale și la nivelul dotării Întreprinderii de Ferite Urziceni ;

- optimizarea și modernizarea tehnologiei industriale de elaborare a magneților ceramici permanenți.

Ca urmare a introducerii rezultatelor cercetărilor în producția industrială a magneților ceramici s-au obținut efecte tehnico-economice privind elaborarea unui magnet cu calități superioare economice cu creșterea productivității și reducerea în consecință a consumului energetic. Deasemenea s-a asigurat eliminarea consumului unor materiale deficitare.

Desfășurarea cercetărilor precum și aplicarea rezultatelor obținute la nivel industrial nu ar fi fost posibilă fără o colaborare strinsă și fructuoasă cu Întreprinderea de Ferite din Urziceni, materializată prin două contracte de cercetare științifică în valoare de 600 mii lei.

Autorul își exprimă și pe această cale cele mai alese sentimente și sincere mulțumiri conducătorului științific prof.dr.ing.Marin Trușculescu, pentru sprijinul, îndrumarea și sfaturile deosebit de utile acordate pe toată perioada în care a desfășurat cercetările.

Deasemenea autorul aduce deosebite mulțumiri întregului colectiv al Întreprinderii de Ferite Urziceni pentru sollicitudinea cu care a răspuns la toate solicitările pe parcursul cercetărilor și a fazelor de omologare.

C U P R I N S

	Pag.
I. CAPITOLUL I - STADIUL ACTUAL AL FABRICĂRII MAGNETILOR PERMANENȚI	1
I.1. Magneți permanenți	1
I.2. Materiale magnetice și procese de magnetizare	2
I.3. Materiale folosite la fabricarea magnetilor permanenți	4
I.4. Tehnologii de fabricare a magnetilor permanenți	7
I.4.1. Elaborarea magnetilor metalici	7
I.4.1.1. Magneti din materiale E.S.D.	7
I.4.1.2. Magneti din aliaje metalice realizați prin turnare	7
I.4.1.3. Magneti metalici sinterizați	9
I.4.2. Procesee de elaborare a magnetilor permanenți ceramici	9
I.4.3. Procesee de elaborare a magnetilor cu pământuri rare	14
I.5. Caracteristicile magnetice ale magnetilor permanenți	15
I.6. Aplicații ale magnetilor permanenți	16
I.7. Analiza comparativă a proprietăților magnetilor permanenți	18
I.8. Orientări și tendințe în domeniul magnetilor ceramici permanenți	19
I.9. Scopul și obiectivele cercetării	22
II. CAPITOLUL AL II-LEA - MATERIALE ȘI TEHNOLOGII DE FABRICARE A MAGNETILOR CERAMICI PERMANENȚI	23
II.1. Materiale utilizate pentru fabricarea magnetilor ceramici permanenți	23
II.1.1. Compoziția chimică a materialelor pentru magneti ceramici permanenți	23
II.1.1.1. Constituenți structurali ai materialelor oxidice	24
II.1.1.2. Efectele modificărilor în compoziția chimică a feritelor	26
II.1.2. Structura cristalină a feritelor pentru magneti ceramici permanenți	27

	Pag.
II.2.2. Presinterizarea amestecului de material inițial	34
II.2.2.1. Cinetica procesului de sinteză a hexaferi- ritei de bariu	34
II.2.2.2. Influența raportului de amestecare a oxi- zilor	37
II.2.2.3. Influența mineralizatorilor	39
II.2.2.4. Parametrii tratamentului de presinteri- zare	42
II.2.3. Operația de măcinare	44
II.2.4. Operația de formare prin presare	47
II.2.5. Sinterizarea	50
II.3. Considerații finale asupra problemelor de cercetare în industria magnetilor ceramici	51
III. CAPITOLUL AL III-LEA - CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE SINTEZA A FERITEI DE BARIU TIP W	
III.1. Caracterizarea feritei tip W	53
III.1.1. Caracteristicile magnetice ale feritei de bariu tip W	53
III.1.2. Compoziția chimică și sinteza feritei W ..	54
III.2. Considerații asupra proceselor de sinteză a cera- micelor prin reacții în fază solidă	58
III.3. Metode de investigare	61
III.4. Alegerea și caracterizarea materialelor inițiale..	62
III.4.1. Compoziția chimică a materialelor inițiale.	63
III.4.2. Caracterizarea morfologică a pulberilor...	64
III.4.3. Cristalinitatea materialelor inițiale	68
III.4.4. Analiza termică diferențială a materiale- lor inițiale	69
III.4.4.1. Analiza termogravimetrică a oxizilor α - Fe_2O_3	71
III.4.4.2. Analiza termogravimetrică în mediu de azot a oxizilor α - Fe_2O_3	78
III.4.4.3. Analiza termogravimetrică a magnetitei...	79
III.4.4.4. Analiza termogravimetrică a α - $FeOOH$	80
III.5. Studii asupra reacțiilor de sinteză a feritei de bariu tip W	80
III.5.1. Prepararea amestecurilor pentru experimen- tări	81
III.5.2. Studii asupra etapelor parcurse la sinteza feritei W	82

	Pag.
III.5.3. Studii privind influența mediului de încălzire și a adăpsului de mineralizatori	86
III.5.4. Studii asupra gradului de feritizare...	89
III.6. Considerații privind contribuțiile științifice aduse la elaborarea noului material magnetic și aplicațiile practice ale acestuia	95
IV. CAPITOLUL AL IV-LEA - CONTRIBUTII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA PROCESULUI TEHNOLÓGIC INDUSTRIAL DE FABRICARE A MAGNETILOR CERAMICI PERMANENȚI DIN FERITE DE BARIU ..	
IV.1. Itinerariul tehnologic de fabricare a magnetilor ceramici	105
IV.2. Studii asupra lichidului pentru șlam	107
IV.2.1. Studii asupra procesului de aditivare ...	111
IV.2.2. Efectele utilizării lichidului aditivat în operația de măcinare usedă	117
IV.2.3. Studii asupra timpului de măcinare și a caracteristicilor morfologice ale pulberilor	118
IV.2.4. Studii asupra cristalinității pulberilor rezultate la măcinare	123
IV.2.5. Studii asupra caracteristicilor magnetice ale pulberilor măcinate	135
IV.2.6. Efectele aditivării lichidului pentru șlam la presarea anizotropă	136
IV.3. Contribuții la îmbunătățirea procesului de filtrare la presarea anizotropă	139
IV.3.1. Analiza procesului de filtrare cu filtre organice	139
IV.3.2. Cercetări privind elaborarea unor filtre metalice pentru industria magnetilor ceramici	141
IV.3.3. Studii asupra caracteristicilor filtrante	147
IV.3.4. Efectele introducerii filtrelor metalice în operația de presare anizotropă	151
IV.3.4.1. Influența filtrării cu filtre metalice asupra timpului de presare	151
IV.3.4.2. Influența introducerii filtrelor metalice asupra structurii magnetice	155

	Pag.
IV.3.4.3. Efecte ale introducerii filtrelor metalice asupra caracteristicilor magnetice...	158
IV.4. Efectele economice ale optimizărilor introduse în tehnologia de fabricare a magneților	168
IV.4.1. Reducerea consumului de materiale auxiliare..	169
IV.4.2. Creșterea productivității	170
IV.4.3. Reducerea consumului de energie prin optimizarea procesului tehnologic	170
IV.5. Considerații privind avantajele introducerii optimizărilor în tehnologia magneților ceramici	172
V. CAPITOLUL AL V-LEA - CONCLUZII	175
V.1. Contribuții aduse în cercetarea fundamentală privind sinteza feritei de bariu tip W	175
V.2. Contribuții în cercetarea aplicativă privind sinteza feritei de bariu tip W	177
V.3. Contribuții în cercetarea fundamentală privind optimizarea și modernizarea procesului tehnologic de fabricare a magneților ceramici	178
V.4. Contribuții în cercetarea aplicativă privind optimizarea și modernizarea procesului tehnologic de fabricare a magneților ceramici	178
V.5. Efectele tehnico-economice ale cercetării	179
V.6. Perspective și recomandări în vederea continuării cercetării	180
BIBLIOGRAFIE	183
ANEXE	

C A P I T O L U L I

STADIUL ACTUAL AL FABRICAȚII MAGNETILOR PERMANENȚI

1.1. Magneți permanenți

Magneții permanenți sînt produse realizate din materiale care prezintă forțe ordonate de magnetism, care posedă valori ridicate ale energiei specifice magnetice, fapt care le permite să-și păstreze magnetizarea și după îndepărtarea câmpului magnetizant.

Cea mai generală clasificare a magneților permanenți este cea care adoptă drept criteriu materialul de fabricație. În acest context se disting:

- a) magneți permanenți metalici, elaborați din aliaje metalice feromagnetice, cu componenți Fe, Co și Ni;
- b) magneți permanenți ceramici, fabricați din materiale oxidice cu caracteristici feromagnetice, denumite ferite;
- c) magneți pe bază de pământuri rare, principalele materiale fiind de tipul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ și mai nou $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$.

Ordinea enumerării este ordinea de descoperire și aplicare practică a acestor produse.

Spectrul foarte larg de utilizare practică al magneților permanenți a determinat o astfel de creștere a interesului în acest domeniu, încît la ora actuală aproape nici un produs al industriei electronice sau electrotehnice nu poate fi conceput fără prezența magnetului permanent.

Ca urmare, a rezultat o creștere spectaculoasă a producției de magneți permanenți fig.1.1 și tabelul 1.1.[100,94,32,33]

Repartizarea producției pe diferite ramuri industriale este următoarea: 20 % în industria automobilului, 25 % în industria electronică, 20 % în aparatură audiovizuală, 15 % în componente care lucrează pe baza forțelor de atracție sau respingere, 15 %

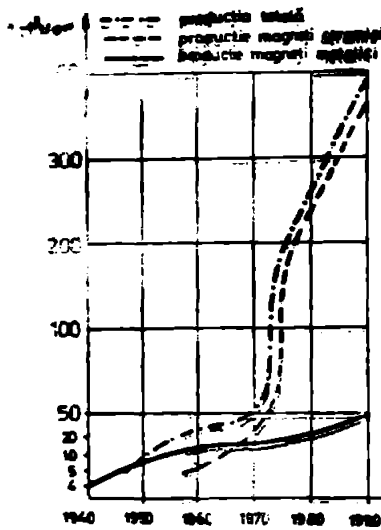


Fig. 1.1. evoluția producției mondiale de magneți permanenți

în industrie constructoare de mașini electrice și altele și 7 % în diferite alte ramuri industriale [15, 86, 148, 39].

2. Materiale magnetice și procese de magnetizare

Proprietățile magnetice ale substanțelor derivă din magnetismul rezidual din mișcarea electronilor în atomi, ea și din proprietățile magnetice intrinseci ale particulelor elementare (mişcarea de spin).

Pe baza unor accepțiuni clasificarea care împarte substanțele în diamagnetice, paramagnetice și, a treia categorie, în care intră substanțele care prezintă forme ordonate de magnetism, în această ultimă categorie intră trei tipuri de comportare magnetică: feromagnetismul, ferimagnetismul și antiferomagnetismul.

Întrucât pentru elaborarea magneților permanenți se folosesc substanțele feromagnetice și respectiv cele ferimagnetice, vom trece în revistă câteva elemente care se regăsesc în lucrarea referitor la materialele și produsele cercetate.

Stările ordonate magnetic apar ca rezultat al interacțiilor de schimb între momentele magnetice normale ale ionilor constituenți. În comportarea feromagnetice, ferimagnetice sau diamagnetice are o importanță determinantă organizarea cristalină a substanței respective.

pentru a caracteriza cantitativ comportările magnetice se introduce o componentă a energiei libere care depinde de direcția

Taboul 1.1.

Producția de magneți permanenți în unele țări cu tradiție

ȚARA	1975 Ferite		1980 Ferite		1985 Ferite		1990 Ferite	
	Dure	Moi	Dure	Moi	Dure	Moi	Dure	Moi
USA	550	120	600	210	750	350	950	490
Franta	60	25	100	50	120	65	135	80
RFG	70	40	50	60	115	75	125	90
Italia	80	2	130	1	160	5	200	15
Romania	7	1	6	7	12	8	15	8
RDG	80	40	100	40	160	50	180	80
URSS	150	60	200	80	280	100	300	150
China	40	25	55	35	100	70	200	150
Japonia	450	250	550	300	700	350	850	500
Producția mondială de ferite	1718	693	2257	1024	3005	1480	3822	2097
Producția cumulată	2411		3281		4465		5919	
Fe ₂ O ₃ în %an	1460	485	2003	682	2839	1015	2291	1457
Procent Fe ₂ O ₃ natural	25		30		25		15	
Procent Fe ₂ O ₃ sintetic	35		15		10		5	
Metoda Rulhner	40		50		65		80	

după care sînt orientate momentele magnetice mîltă energie de anizotropie magnetocristalină. Aceasta este caracterizată prin constanta de anizotropie K_1 , a cărei expresie depinde de simetria cristalinului.

Proprietatea de anizotropie magnetocristalină a materialelor destinate pentru fabricarea magnetilor permanenți joacă un rol esențial în coordonarea proceselor tehnologice în scopul obținerii magnetului anizotrop, fapt care îi conferă o energie magnetică specifică ridicată asigurîndu-i caracteristica de permanență.

Un criteriu important de clasificare a substanțelor cu feră ordonată de magnetică este comportarea lor sub acțiunea unui câmp magnetic exterior, procesul fiind numit de magnetizare.

Ciclu redat în fig.1.2 poartă numele de ciclu de histerezis și se obține supunînd materialul unui ciclu de magnetizări prin in-

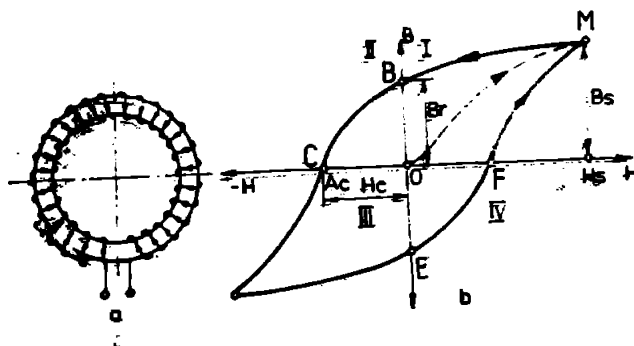


Fig.1.2
Comportarea substanței sub acțiunea
unui câmp exterior

troducerea lui într-un câmp magnetic exterior a cărui intensitate variază alternativ.

Curba de histerezis deosebi prin reproducibilitate indică proprietățile magnetice ale unui material.

Se constată că pentru valori ale câmpului magnetic H din ce în ce mai mari magnetizarea crește după curba OB pînă la o valoare maximă B_s . Dacă nu se atinge valoarea B_s a ciclului procesul este reversibil adică la scăderea lui H pînă la zero magnetizarea devine nulă după curba BA . După atingerea lui B_s corespunzător are valoarea H_s a ciclului, la reducerea acestuia la zero valoarea magnetizării

se va observa după curba H_c și după curba H_B că și materialul rămâne cu o magnetizare (câștig mică decât H_c) numită magnetizare reziduală H_p . La creșterea cîmpului magnetic exterior dar, în sens invers, valoarea de magnetizare se micșorează după curba H_c , valoarea cîmpului magnetic de semn contrar care anulează magnetizarea materialului, este numită forță coercitivă sau cîmp coercitiv H_c .

Deoarece magnetizarea determină în principal inducția magnetică în probă ($B = \mu_0(H + M)$) de regulă ciclurile historeze se consideră $B = f(H)$. În acest caz, magnetizării rezanente, H_p , îi corespunde inducția reziduală sau rezonanță, B_p .

În funcție de aspectul ciclului de histereză substanțele sau formele ordonate de magnetice se împart în: materiale magnetice dure și materiale magnetice moi fig.1.3.

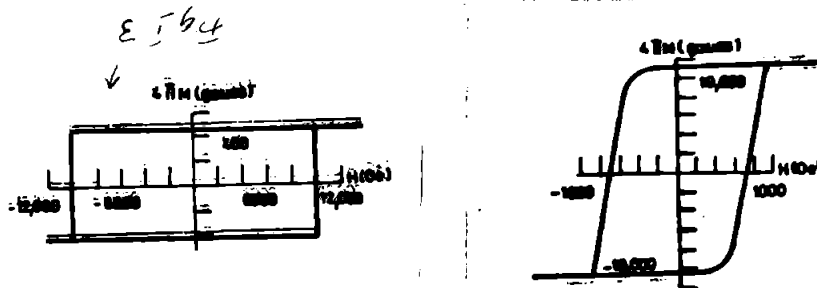


Fig.1.3.
Aspectul ciclurilor de histerezis
pentru materiale magnetice dure și
moi

După cum se observă în cazul materialelor magnetice dure ciclul de histerezis are un aspect larg ceea ce înseamnă că sînt caracterizate de cîmpuri coercitive H_c cu valoare ridicată în timp ce materialele magnetice moi au ciclul de histerezis îngust respectiv cîmpuri coercitive scăzute.

1.3. Materiale folosite la fabricarea magnetilor permanenți

Pentru magnetii permanenți se utilizează materialele magnetice dure și acestea, la rîndul lor, pot fi clasificate în funcție de factorii care determină obținerea unor cîmpuri coercitive mari.

Cîmpul coercitiv al materialului este determinat de procesul care inversează magnetizarea celui mai ușor. La un material ordonat magnetic, direcția magnetizării poate fi inversată în mod continuu prin procese de rotație coerente sau incoerente sau în mod discontinuu prin procese în care sînt implicate domenii magnetice.

Pentru a obține cîmpuri coercitive mari se impune a „împiedica”

rotația magnetizării și, în același timp, de a „îngreuna” nucleația sau creșterea domeniilor cu magnetizare inversată. În acest context tipul de anizotropie este definitiv și, din acest punct de vedere, materialele magnetice dure se împart în două categorii:

a) Materiale cu anizotropie de formă. În acest caz materialul propriu-zis (fierul sau soluțiile solide fier-cobalt) are anizotropie magnetocristalină mică și, deci, și câmpul coercitiv mic.

Particulele fine unidimensionale alungite confecționate din aceste materiale pot avea câmpuri coercitive mari și, în consecință, și magneții fabricați din astfel de particule au anizotropie de formă.

În grupa acestor materiale de fabricație a magneților sînt cuprinse:

- materiale sub formă de particule unidimensionale alungite D. S. D., constituite din Fe și Fe-Co. În tabelul 1.2 sînt prezentate proprietățile magnetice ale unor astfel de materiale în funcție de diametrul mediu al particulelor și de conținutul lor în Co [106,35]

Tabelul 1.2.

Proprietăți magnetice ale unor materiale D.S.D.

Diametrul mediu al particulelor (Å)	Conținut în cobalt (% at.)	Frația de împachetare P	Parametri la temperatura mediului ambiant			
			H_c (kA/m)	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	B_e (T)
250	38,5	0,076	80	0,955	36	1,06
305	39,5		24,4	1,05	48,8	1,19
200	30,0		72	1,01	44,8	1,095
195	35,5	0,083	69,6	1,02	42,4	1,13
200	0					
165	0		0,085	58,4	0,905	31,2

- aliaje care prezintă descompunere spinodală cum ar fi: NiCo, FeCrCo, CuNiFe, CuNiCo, CoFeV, CoAl, CoFeB [93,24,136,123]

În tabelul 1.3 sînt prezentate proprietățile magnetice ale unor astfel de aliaje.

b) Materiale cu anizotropie magnetocristalină

Anizotropia magnetocristalină constituie un mijloc de a suplini în inversarea magnetizării prin procese de rotație de-a lungul direcției inversarea magnetizării prin procese de rotație de-a lungul direcției realizează o barieră energetică în procesele de rotație coerente și incoerente independent de volumul particulei și de fracția volumică.

Structurile cristaline ale acestor materiale sînt de regulă, tetragonale sau hexagonale, axele de „ușurare” magnetizare corespun-

Tabelul 1.3
Proprietăți magnetice ale unor aliaje cu descompunere spinodală

Aliaj	Proprietăți magnetice			
	B_r (T)	H_c (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m)	$(MGD)_m$
CuNi Fe	0,5	44	12	1,5
CuNi Co	0,34	54,4	6,4	0,8
Alni	0,56	46,4	10,33	1,30
Alnico 2	0,725	44,0	13,60	1,70
Alnico 5	1,350	46,4	45,3	5,7
Alnico 6	1,11	59,2	32,6	4,1
Alcomax III	1,26	57	42,9	5,4
Alcomax IV	1,15	60	35,8	4,5
Triconal K	0,85	92	20,6	3,4
Koerzit 350				
Hicomax III				
Alnico 8	0,088	120	42,1	5,3
Hycamax II	0,85	96	31,8	4,0
Hycamax IV	0,74	168	47,7	6,0
Sermaltay A				
Ticonal 1500	0,9	124	44	5,5

(FeCo)₂ P [189,100,1,164,26]. În tabelul 1.4 și 1.5 sînt prezentate proprietăți magnetice ale unor aliaje cu pământuri rare, respectiv Pt-Co.

Tabelul 1.4
Caracteristici ale unor aliaje pe bază de pământuri rare

COMPUSI	SmCo ₅	PrCo ₅	NiFeB
B_r (T)	10,7	8,9	8,8
H_c (kA/m)	250	3,0	180
$(BH)_{max}$ (MGD) _m	13	8,5	10,7
T_c (°C)	724	520	419

sînd axei „C” tetragonale sau hexagonale, ceea ce reprezintă, de fapt, anisotropie magnetocristalină.

Magneții fabricați din astfel de materiale păstrează structura cristalină a materialului asigurîndu-și, în felul acesta, cășupuri coercitive ridicate. În această grupă de materiale sînt cuprinse:

a) aliajele metalice pe bază de pământuri rare și aliajele de tipul PtAl, PtAl₂, PtAlC (Ni), CoPt, FePt, FePd, PtBi, Fe₂Tb,

Tabelul 1.5
Caracteristici ale unor aliaje tip Pt-Co

CONȚINUT Pt (at.%)	B_r (T)	H_c (kA/m)	H_c^* (kA/m)	H_c^* (kA/m)	$(BH)_{max}$ (MGD) _m	Temperatură Curie (°C)
42	0,41	0,57	0,40	0,21	57,5	$T_c = 100^\circ\text{C}$, răcit din lichidul de răcire la 100°C
48	0,45	0,57	0,40	0,24	48,9	$T_c = 100^\circ\text{C}$, răcit în apă
50	0,55	0,48	0,56	0,22	40,8	$T_c = 100^\circ\text{C}$, răcit în apă
48	0,21	0,83	0,8	0,42	71	$T_c = 100^\circ\text{C}$, răcit în apă

b) materiale magnetice oxidice-feritele- caracteristicile feritelor uzuale în practica magneților ceramici fiind prezentate în tabelul 1.6. [44,191,10,165,72,97.]

Tabelul 1.6
Proprietăți magnetice ale hexaferitelor

PROPRIETĂȚI MAGNETICE	INDUCTIE B (G)			CÂMP COERCITIV H_c (Oe)			CÂMP COERCITIV H_c (Oe)			ENERGIE MAGNETICĂ MAXIMĂ $(BH)_{max}$ (MGD) _m			TEMPERATURA CURIE (°C)
	min	tipic	max	min	tipic	max	min	tipic	max	min	tipic	max	
hexaferite de bariu	170	3850	4500	1700	1800	2000	2000	1700	1850	3,0	3,4	3,6	450
hexaferite de strontiu	180	3900	3950	1800	2000	2200	2200	1800	2000	2,9	3,2	3,6	450
hexaferite de cobalt	430	4200	4250	3000	3200	3400	3400	3200	3500	3,7	3,9	4,1	

1.4. Tehnologiile de fabricare a magnetilor permanenți

Procesele tehnologice de elaborare a magnetilor permanenți sînt extrem de diversificate intrusit, domenile de utilizare fiind mult extinse, se ăpun, în consecință, parametrii corespunzătorii unor utilizări specifice. Este dificil, prin urmare, de a face o prezentare detaliată a procedurilor corespunzătoare magnetilor incluși în fiecare din cele trei clase preluzate în paragraful 1.1.

În cazul cel mai general, procesul tehnologic cuprinde două etape: elaborarea materialului și elaborarea magnetului. În ceea ce ce privește cea de-a doua etapă, metalurgia pulberilor este pretabilă pentru cele trei grupe de magneți, iar turnarea se aplică cu precădere magnetilor metalici.

1.4.1. Elaborarea magnetilor metalici

1.4.1.1. Magneții din materiale A.S.B.

Procesul tehnologic de elaborare a unor astfel de materiale este redat în fig.1.4 și cuprinde următoarele etape: forzarea parti-

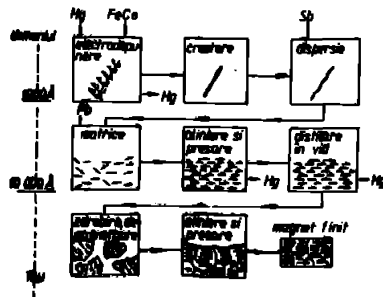


Fig.1.4

degeneratizarea procesului tehnologic de elaborare a magnetilor permanenți din A.S.B.

directe asupra caracteristicilor magnetice. În cazul aliajelor cu decompunere spinodală $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$, în urma căreia una dintre fazele nou formate este magnetică se ăpun riciți cu viteză variabilă

culenelor unidimensionale prin electrodepunere în mercur, separarea particulelor din mercur și introducerea lor într-o matrice, presarea anizotropă a granulelor și consolidarea produsului [57]

1.4.1.2. Magneții din aliaje metalice realizati prin turnare

În cazul magnetilor produși din astfel de aliaje după forzarea aliajului în topitură turnare și omogenizare, urmează o serie de operații de răcire controlată, deformări plastice și tratamente termice cu implicații

la și bine controlată pentru a asigura descompunerea și procesul de precipitare dispersă a fazelor și, în continuare, tratamente termice combinate cum ar fi caliri, reveniri, îmbătrâniri prin care se asigură orientarea fazei magnetice cu creșterea gradului de anizotropie a magnetului. În fig.1.5 este schematizată ciclograma de răcire și tratament în cazul unui aliaj Fe-Cr-Co [90]

În practica tehnologică se utilizează și tratamentele termomagne-

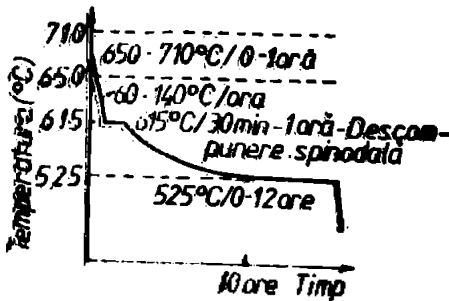


Fig.1.5

Fig.1.5
Ciclograma de tratament a unui aliaj Fe-Cr-Co

obținerii unei anizotropii accentuate se practică tratamente conjugate îmbătrânire-deformare fig.1.6 [89]. Sub acțiunea forțelor

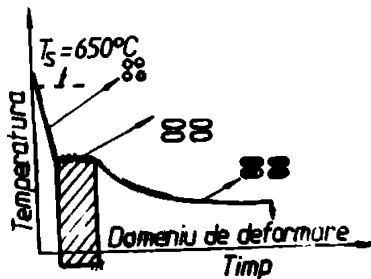


Fig.1.6

Fig.1.6
Ciclul unui tratament de îmbătrânire-deformare a unui aliaj Fe-Cr-Co

de deformare particulele fazei feromagnetice se alungesc și se aliniază. Imbătrânirea finală la temperaturi joase accentuează diferența de compoziție dintre particule. O parte dintre magnetii metalici cu sinteză de tip Alnico pot fi obținuți în stare anizotropă, astfel încât majoritatea cristalelor să fie paralele la una din direcțiile 1001 . Acest lucru este posibil dacă

se adoptă metoda de răcire care să asigure formarea cristalelor co-

tinuă sau secvențială a unui etap magnetic în cursul tratamentului termic, ceea ce duce la descompunerea spinodala anizotropă.

Dacă descompunerea este isotropă are loc alungirea fazei feromagnetice în direcția câmpului magnetic exterior. Prin acest procedeu se urmărește deosebită obținerea magnetului anizotrop. Tot în scopul

obținerii unei anizotropii accentuate se practică tratamente conjugate îmbătrânire-deformare fig.1.6 [89]. Sub acțiunea forțelor de deformare particulele fazei feromagnetice se alungesc și se aliniază. Imbătrânirea finală la temperaturi joase accentuează diferența de compoziție dintre particule.

O parte dintre magnetii metalici cu sinteză de tip Alnico pot fi obținuți în stare anizotropă, astfel încât majoritatea cristalelor să fie paralele la una din direcțiile 1001 . Acest lucru este posibil dacă

rarea aliajului acesta se ocupă deosebit de mult operația de tratare termică în vederea precipitării fazei feromagnetice și a optimizării acesteia. În acest scop se practică tratamente de omogenizare, calire, îmbătrânire. Tot în vederea optimizării se practică la unele magneți, cum ar fi cei din Mn-Al, defoarea plastică la rece sau la cald (forjare, extrudare), care implică unele reduceri de secțiuni de până la 50%. Procedul este însă limitat deoarece este costisic și complex [108, 131].

1.4.1.5. Magneți metalici sinterizați

La nivel mondial, tenderea magneților sinterizați manifestă o tendință de creștere comparativ cu producția de magneți permanenți metalici obținuți prin turnare. Una din cauze rezultă din avantajele procedurii. Se pot obține magneți cu configurații compacte, consumul de material este scăzut prin scăderea sau eliminarea adăosului de prelucrare.

În ceea ce privește caracteristicile magnetice, sunt sensibile, apropiate, magneții sinterizați fiind realizați înferior din acest punct de vedere datorită complexității sarcinilor (9 - 30%).

Procedeele de elaborare sunt similare cu cele clasice în metalurgia pulberilor. În fig. 7 sunt prezentate două scheme de principiu pentru fabricarea magneților

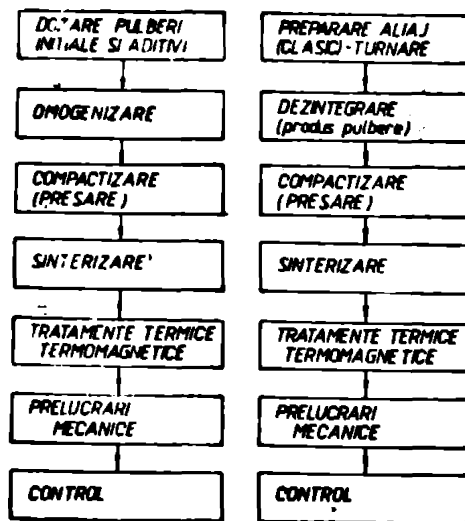


Fig. 7

Procedee de fabricare a magneților metalici prin sinterizare

metalici sinterizați. Se constată că în primul caz se pornește de la pulberile inițiale care formează aliajul, iar în cel de-al doilea, de la materialul magnetic turnat în prealabil și adus prin macinare în stare de pulbere [147, 137, 41].

1.4.2. Procedee de elaborare a magneților permanenți ceramici

Magneții ceramici sunt fabricați din materiale magnetice oxidice și dintre acestea în practică curentă se folosesc hexaferiticele de Ba și Sr.

În general, procedeele de elaborare a acestor magneți se desfășoară în două etape: etapa de elaborare a materialului magnetic și etapa de elaborare a mag-

netului în tehnologia ceramiceilor distingându-se două etape: etapa de elaborare a materialului magnetic și etapa de elaborare a mag-

netului de anvergură îngustă. Din varianta procedurilor de ansamblu la etapă rarea magnetilor care își rezultă din diversitatea procedur-

elor de elaborare a materialului magnetic. Apa ouă se constată în schema din fig. 8. Materialul magnetic poate să rezulte direct sub formă de pulbere sau distribuție granulometrică cores- un- zătoare fabricării magnetului sau poate rezulta sub formă de aglomerate care urmează a fi dezintegrate și adă- cinate la dimensiuni în funcție de condiții magnetice) pentru elaborarea materialului la parametrii corespunzători. Dacă procedurile de elaborare a ne- xaferitelor de Ba

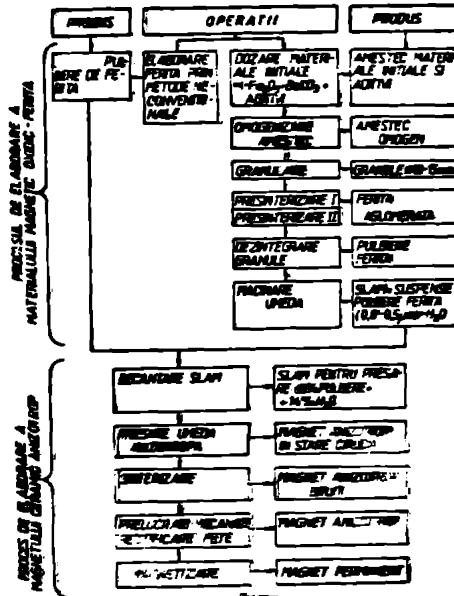


Fig. 8. Schema de fabricare a magnetilor r ceramici

si r cu, fiind procedee „convenționale” și procedee „neconvenționale”. În cadrul procesului, care s-a realizat în practica tehnologică a magnetilor ceramici, este vorba de producerea a feritelor dure prin reacție în stare caldă, metodă unanim acceptată de producătorii de magneti ceramici per manți.

În Fig. 9 este sintetizat itinerariul tehnologic urmat la elaborarea magnetilor prin această procedură. Se constată că etapa de elaborare a materialului magnetic este realizată cu urmare a reacției cu transport de masă în stare caldă între materialele inițiale $\alpha - Fe_2O_3$ și $BaCO_3$, succedente în raport molar corespunzător cu formula de ne unire te a se elibera.

această reacție are loc în procesul denumit preinterzare

(calcinare) și se derulează la temperaturi între 1100-1200°C. În

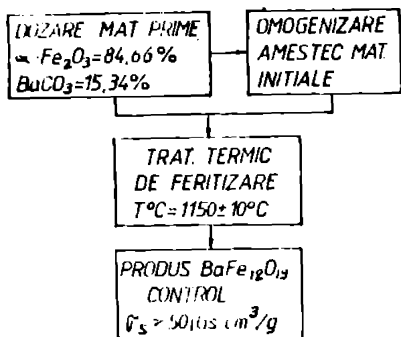


Fig.1.9
Itinerariul tehnologic de fa-
bricare a hexaferritelor prin
procedul de reacție în stare
solidă

a cu berii de hexaferrită. În lucrarea [185] este prezentată o altă
metodă de preparare a ferritelor dure prin reacție în stare solidă
particulară și anume reacția topitației. Aceasta este o reacție
care conduse la produse care au o orientare cristalină rafică core-
lată cu cea a materialului inițial. În fig.1.1 este prezentat
principiul de preparare printr-o astfel de reacție a unei hexafe-

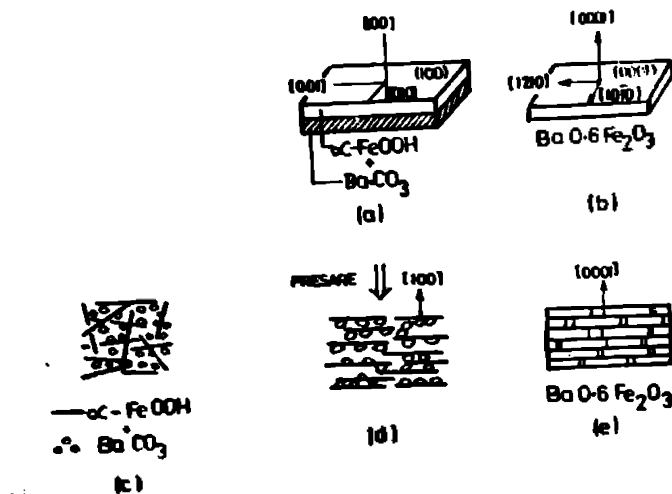


Fig.1.10
Procedul de preparare a hexaferritelor cu
cristale orientate

unele cazuri, se impun parcurge-
rea presinterizării în două eta-
pe pentru a asigura un grad cor-
punzător de ferritizare.

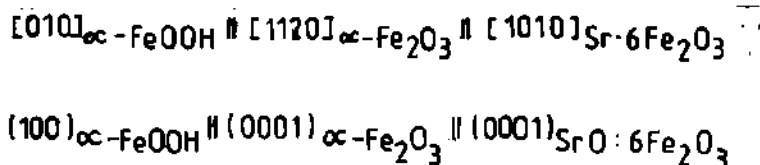
Materialul magnetic se obține la
presinterizare sub formă de gra-
nule legându-se, în continuare,
sinterirea uscată până la obține-
rea pu berii de ferrită cu dimen-
siuni optinale.

După sinterire, urmează etapele
specifice de fabricare a magnetu-
lui: presare anizotropică, sinte-
rizare, prelucrare mecanică și
magnetizare. Tehnologiile de fabri-
care a magnetilor ceramici diferă
nu numai prin procedeele de fabricare

rite. Se pornește de la materie-
le inițiale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
sub formă de par-
ticule orientate
și particule de
carbonat (BaCO_3
sau SrCO_3) neorien-
tate.

Starea de pornire
este un amestec
degen al celor
doi rezonanți, pre-
sat în continuare
uniaxial și sinte-

risat în aer (1200-1300)°C, obținându-se în final magnetul anisotrop. Pentru o hexaferrită de Sr între componente apar următoarele relații cristalografice



În lucrare se precizează că, gradul de orientare a particulelor presate uniaxial, depinde de forma și dimensiunile acestora, particulele de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fiind sub formă de lamel subțiri se orientează bine. Este sigur faptul că procesul de presare este mult mai complicat deoarece prin încercări personale am constatat că nu se obține o orientare satisfăcătoare prin simpla presare uniaxială a amestecului de materiale inițial omogenizat, cercetările în această direcție constituind unul dintre obiectivele lucrării.

Vom trece în revistă câteva dintre metodele „neconvenționale” de preparare a feritelor dure în ordinea în care acestea au suscitât la un moment dat interesul producătorilor:

- metoda hidrotermală este schematizată în fig. I.11 [134,16,133,177]

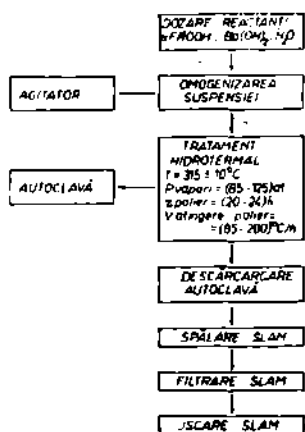


Fig. I.11

Procedeu de preparare a hexaferritei de Ba prin metoda hidrotermală

Comparativ cu procedeuul convențional, această metodă aduce avantaje prin faptul că feritele se obțin direct în formă de pulbere, eliminând operația de măcinare și, în același timp, temperaturile de lucru sînt mult mai scăzute (315°C) față de cele de la precizierare. Dezavantajele însă sînt majore: pulberea este congranulară și nu se poate compacta prin presare, necesită agregate complexe datorită presiunilor mari de lucru, necesită spații mari industriale pentru procesele de filtra-

trare.

- Procedeu de coprecipitare chimică, care constau din prepararea unei soluții de săruri metalice care conțin ioni de Fe^{3+} și Ba^{2+} sau Sr^{2+} , în raport molar corespunzător compusului ce urmează a fi

obținut. Adăugând soluții alcaline, se formează o suspensie care conține precipitate care mai departe se filtrează, se spală, se usucă și se supun presinterizării. Avantajele metodelor compa-
titive cu cea convențională rezultă din faptul că se atinge o omoge-
nizare și fințe a particulelor la scară moleculară, în timp scurt,
prin optimizarea parametrilor de reacție în stare lichidă și se as-
igură o reactivitate ridicată în sinteza materialului la tempera-
turi mai scăzute cu același randament al reacției de fericizare.

Dezavantajele constau în riscul de purificare prin adsorbția
unor ioni străini la suprafața precipitatului, utilizajele folosite
au gabarite mari iar fluxul tehnologic necesită suprafețe de produc-
ție mai extinse comparativ cu procedeul convențional [150, 80, 110, 155]

- Metoda de preparare prin cristalizare vitreasă (sticle ceramice)
[8, 47] constă în topirea amestecului de materiale inițiale,
de exemplu ferită de bariu BaO , Fe_2O_3 și B_2O_3 la $1350^\circ C$ în aer și
răcirea rapidă a topiturii. Se obține o sticlă ceramică care poate
avea până la 45 % hexaferită de bariu. Ea se recuperează din nutri-
cea bogată în $BaO-B_2O_3$ prin solidare cu cold. Metoda are valoare nu-
mai ca metodă de laborator

- Procedeul L.P.E. (liquid phase epitaxy), constă în creșterea
orientată a or statorilor în prezența unei faze lichide. Ictura so-
lidului polifază-ferită-rezultă prin creșterea regăsită a crista-
lelor prin depunerea fazei lichide pe or stator suport ($\alpha-Fe_2O_3$)
orientate. Prezența fazei lichide este determinată de introducerea
în amestecul de materiale inițiale a unor fondanți cu aer fier B_2O_3 ,
 Fe_2O_3 - Si_2 etc. Nicol această metodă nu poate fi aplicată la
nivel industrial prin faptul că este complexă și necesită instala-
ții speciale [71, 76, 173, 78]

- Metoda arderii rapide permite obținerea pulberii foarte fine
de ferită folosind o suspensie apăasă sau cu alcool, în care se gă-
sește substanțe compuse din ioni metalici care intră în compoziția
feritei și care se injectează împreună cu o substanță care conține
cel puțin un compus organic inert cu rolul de agent termic, într-o
cameră de reacție. Prin încălzirea la temperaturi corespunzătoare se
formează o suspensie de material fin divizat de agentul termic, din
care ulterior se separă. În cazul feritei de bariu soluția apăasă
conține acetat feric și acetat de bariu în proporție de 3,77 % gr
Fe și 0,77 % gr Ba. Aceasta se injectează într-o cameră de reacție
cu un debit de 5 l/oră împreună cu ulei de parafină, cu un debit de
35 l/oră. Temperatura din reacție este de $300^\circ C$ și, după spălarea

cu eter de petrol, produsul se usucă la 70°C la o presiune mai joasă decât cea atmosferică. Particulele solide obținute cu dimensiuni de $(100-200)\text{Å}$ și, în urma încălzirii lor timp de o oră la 300°C , se obține ferita de Ba sub formă de pulbere foarte fină, cu suprafața specifică de $11\text{ m}^2/\text{g}$ [126, 190] .

Nici acest procedeu nu este aplicabil la nivel industrial deoarece, așa cum rezultă din exemplul prezentat, pentru ferita de Ba sînt necesare cantități scumpe, în cantități mici (ulei de parafină), eter de petrol) și instalații speciale de uscare în vid sau la joasă presiune.

- Metode de preparare electrochimice, dintre care bune rezultate s-au obținut prin precipitarea electrochimică. Aceasta constă într-un proces de electroliză în care ioni metalici care vor intra în compoziția feritei în concentrație corespunzătoare sînt produși la anod prin disociere, conținutul lor relativ se reglează prin reglarea curentului de la anod. Precipitatul obținut se încălzește la temperatura de presinterizare, obținându-se ferita. Metoda necesită obținerea feritelor de înaltă puritate, dar, alune dezavantaje prin faptul că necesită anod metalici de înaltă puritate obținuți prin metode speciale, necesită de asemenea instalații speciale de electroliză cu anod solubil, care ocupă și spații largi și are o productivitate scăzută. Din acest motiv nu se întrevăde posibilitatea extinderii ei la nivel industrial [143, 49] .

În concluzie, se poate afirma că pînă în prezent procedeu convențional de preparare a feritelor de uscare a reacției substanțelor inițiale în stare solidă nu a putut fi depășit.

1.4.3. Metode de elaborare a magnetilor cu părinturi rare

În cazul acestei categorii de magneti se utilizează procedee de elaborare specifice metalurgiei pulberilor [130, 50; 129] .

În fig. 1.12 este schematizat itinerariul tehnologic de fabricare a magnetilor respectivi. Dificultățile majore în tehnologia de elaborare a acestor produse rezultă în primul rînd din faptul că metalele părinturi rare sînt extrem de reactive cu oxigen și nitru și avînd o mare afinitate pentru oxigen.

Din acest motiv se impun condiții speciale de vid pe diferite etape ale procesului. De lângă dificultățile de elaborare a magnetilor se ridică problema și din punct de vedere al proceselor de extragere a metalelor părinturi rare din compuși ce-l conțin.

În ceea ce privește diversitatea procedurilor de fabricare a acestor magneti nu putem spune că există un număr mare de tehnici de lucru pentru a determina faptul că sînt cei mai „tineri” magneti.

El aparțină ultimului deceniu și rețeauă s-au descoperit magne-

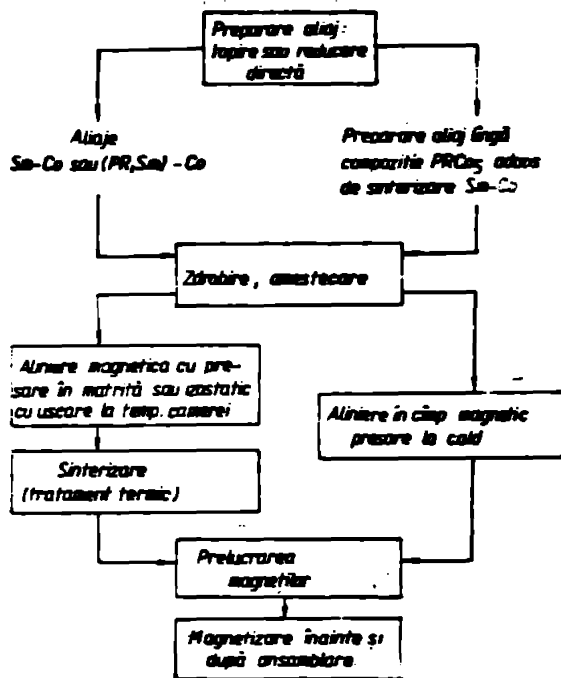


Fig. 1.12

Schea procesului tehnologic de
elaborare a magnetilor cu pănă-
turi rare

șilor permanenți se împart în (1) caracteristici de exploatare, (2) caracteristici de proiectare. Această împărțire se datorează faptul că într-un circuit electromagnetic fie că se poate folosi un magnet deja existent și care prin proprietățile lui răspunde necesităților de funcționare ale circuitului respectiv, fie că se impune proiectarea magnetului cu precizarea caracteristicilor necesare funcționării circuitului.

Parte dintre acestea sunt dependente în cea mai mare măsură de materialele de fabricație: temperatura Curie (T_c), coeficientul de retenție a inducției cu temperatura ($T_{B_{20}}$), permeabilitatea reversibilă (μ_{rev}) și parametri intrinseci, densitatea de flux intrinsecă (B_i) și forța coercitivă (H_{c1}).

Alte caracteristici cum sînt: inducția remanentă (B_r) câmpul coercitiv (H_c), parametri punctului de funcționare (B_d și H_d) și produsul de energie magnetică maximă (BH)_{max} sînt dependenți de materialul de fabricație și sînt puternic influențați de microstructura magnetului determinată de procedeu și condițiile tehnologice de fabricație.

și magnetini pe bază de Nd-Fe-B [158, 159]

Descoperirea noului material este rezultatul eforturilor secretarilor în scopul elaborării de materiale magnetice cu caracteristici cât mai ridicate și cât mai ieftine.

Rezultă, deci, tendința în dezvoltarea magnetilor din material cu pănă-turi rare și anume aceea de elaborare a unor materiale de nivel avansat în condiții tehnologice optime.

1.5. Caracteristicile magnetice ale magnetilor permanenți

Caracteristicile magne-

Caracteristicile magnetice se determină pe curba de funcționare care este o răsucire corespunzătoare cadranelor din ciclul de histerază $B = f(H)$, fig. 6.13. În general, caracteristicile magnetice

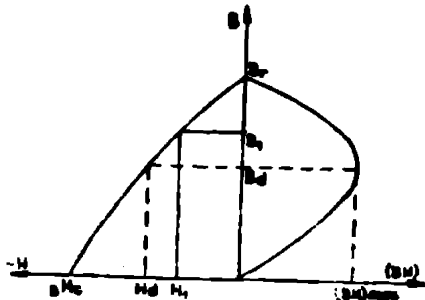


Fig. 6.13

Curba de funcționare caracteristică a unui magnet permanent

ale magnetilor sunt mai scăzute comparativ cu cele ale materialului de fabricație, aceasta, pe de o parte, datorită particularităților microstructurale și, pe de altă parte, datorită prezenței unor impurități în structură sau defectelor. Una din cauzele este și faptul că magnetii obținuți prin sinterizare, deși au o structură compactă, ei prezintă goluri nenumărate în proporție de (4-6). Porozitatea influențează negativ valoarea coeficientului coercitiv. Distanțarea cristalelor are de asemenea influențe negative, în special, în cazul magnetilor ceramici.

În cazul ceramicele sunt mari este favorizată inducția remanentă dar se micșorează coeficientul coercitiv. În tabelul 6.7 sunt prezentate caracteristicile unor magneti uzuali comerciali, iar în fig. 6.14

sunt redată comparativ curbele de funcționare ale magnetilor din cele

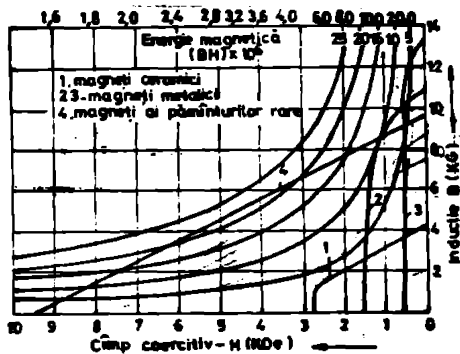


Fig. 6.14

Curbe de funcționare caracteristice ale magnetilor permanenți

trei categorii. Dacă se compară cu valorile magnetice ale materialelor de fabricație prezentate în paragraful 6.3 se constată că singurii magneti cu caracteristici similare cu cele ale materialului de fabricație sunt magnetii obținuți prin turnare

de magnetii permanenți sunt mai scăzute comparativ cu cele ale materialului de fabricație, aceasta, pe de o parte, datorită particularităților microstructurale și, pe de altă parte, datorită prezenței unor impurități în structură sau defectelor. Una din cauzele este și faptul că magnetii obținuți prin sinterizare, deși au o structură compactă, ei prezintă goluri nenumărate în proporție de (4-6). Porozitatea influențează negativ valoarea coeficientului coercitiv. Distanțarea cristalelor are de asemenea influențe negative, în special, în cazul magnetilor ceramici.

În cazul ceramicele sunt mari este favorizată inducția remanentă dar se micșorează coeficientul coercitiv. În tabelul 6.7 sunt prezentate caracteristicile unor magneti uzuali comerciali, iar în fig. 6.14 sunt redată comparativ curbele de funcționare ale magnetilor din cele trei categorii. Dacă se compară cu valorile magnetice ale materialelor de fabricație prezentate în paragraful 6.3 se constată că singurii magneti cu caracteristici similare cu cele ale materialului de fabricație sunt magnetii obținuți prin turnare

6.6. Aplicații ale magnetilor permanenți

Magnetii permanenți sunt folosiți cu precădere sub formă de

transductorii energetici datorită valorilor ridicate ale energiei magnetice specifice. În acest sens ei sunt utilizați pentru următoarele forme de conversie a energiei [140, 34, 124]

a) transformarea energiei electrice în energie mecanică cu aplicații în sistemele electrice, aparatele de măsură și control,

Tabelul 1,7

Caracteristicile magnetilor comerciali

Material	Br kG= (0.1T)		Hc kOe = (0.1T)		BH-max (kG/m³)		Punctul de funcționare					
	Nom.	Min.	Nom.	Min.	Nom.	Min.	Standarde	Ed kG= (0.1T)	Hd kOe= (0.1T)	TK Br (%/°C)		
											Ed kG= (0.1T)	Hd kOe= (0.1T)
Magneți turnați	NKS-400	11.0	10.5	0.77	0.73	1.0	3.5	Alnico 6	7.4	0.54	14.0	-0.031
	NKS-450	12.0	11.5	0.66	0.62	4.5	4.0		8.8	0.51	17.3	-0.032
	NKS-550	12.8	12.3	0.66	0.63	5.5	5.0	Alnico 5	10.1	0.54	19.0	-0.031
	NKS-600	13.0	12.5	0.69	0.65	6.0	5.7	Alnico 5CG	10.3	0.57	19.0	-0.031
	NKS-750	13.5	13.0	0.73	0.68	7.8	7.0	Alnico 5Col	11.6	0.67	18.0	-0.02
	NKS-550H	9.0	8.5	1.50	1.10	5.5	5.0	Alnico 8	5.7	0.35	6.0	-0.032
	NKS-600H	8.0	7.5	1.90	1.80	6.0	5.5		5.0	1.20	4.0	-0.032
	NKS-1000	11.0	10.5	1.50	1.40	10.0	9.0	Alnico 9	8.5	0.5	7.5	-0.024
	NKSP-450H	8.3	7.8	1.45	1.35	1.5	1.0	Alnico 8	5.0	0.90	5.5	-0.026
	NKSP-550H	8.8	8.3	1.50	1.40	5.5	5.0		5.5	1.00	5.5	-0.026
Magneți din ferite dure	FDX-300	3.8	3.6	2.20	2.00	3.0	2.7	Ceramic 3	2.25	1.05	1.8	-0.16
	FDX-360	3.95	3.85	2.45	2.30	3.6	3.4	Ceramic 3	2.2	1.00	1.4	-0.16
	FDX-380	1.15	4.0	2.10	1.90	3.75	3.5		2.75	1.05	2.4	-0.16
	SSR-290	3.55	3.4	3.20	3.00	2.9	2.6		1.8	1.55	1.1	-0.16
	SSR-320	3.8	3.6	3.10	3.20	3.2	3.0	Ceramic 7	1.9	1.70	1.1	-0.16
	SSR-360	1.0	3.8	3.50	3.30	3.6	3.4	Ceramic 8	2.0	1.75	1.1	-0.16
	SSR-420	4.2	4.1	2.90	2.80	4.2	4.0		2.3	1.80	1.1	-0.16
	SSR-430H	4.35	4.2	2.35	2.10	4.3	4.1		2.7	1.50	1.2	-0.16
Fe-Cr-Co	CKS-500	12.5	12.0	0.67	0.60	5.0	4.5	Aliaj	9.6	0.52	19.0	-0.033
	CKS-550	13.5	13.0	0.57	0.53	5.5	5.0		11.0	0.50	22.0	-0.030
Magneți cu pământ rar	CORMAX-1300	7.5	7.0	7.0	6.2	13.0	12.0	RCo magnet	3.7	3.5	1.1	-0.040
	CORMAX-2300	9.6	9.2	6.8	6.0	23.0	21.0	pământ rar	5.0	4.6	1.1	-0.040
	CORMAX-1800H	8.7	8.3	6.5	5.9	18.0	17.5		4.5	4.2	1.1	-0.040

554246
76 G

difuzare, deflecție de fascicule, spectrometre de masă ș.a. ;

b) transformarea energiei mecanice în energie electrică în cazul generatoarelor, alternanșelor, ierofanilor, pickupurilor deflectorilor magnetice, instrumentelor electrice cu fir, ș.a. ;

c) trecerea dintr-o formă de energie mecanică într-o formă cvilară cum este cazul subansamblelor în care se impun forțe de tracție, resingere, masinilor de ridicat și transport, cuplajelor, separatoarelor magnetice, mandrinelor pentru fixare, pernoastelor etc. ;

d) transformarea energiei mecanice în calduri cu aplicații la: balanțe, instrumente cu curenți turbolenari, etc.

e) conversii cu efecte speciale sau într-un efect al lui Hall, rezistența magnetică, rezonanța magnetică nucleară etc.

Față de spectrul larg de domenii de aplicabilitate al magnetilor permanenți cei cerarii s-au consacrat în special pentru următoarele produse: motoare și generatoare electrice de putere mică și medie (10^{-5} ... 10^5); difuzoare; separatoare magnetice, relee; ceasuri.

În domeniul producției de magneti cerarii pentru energie este destinată magnetilor pentru motoare electrice și difuzoare.

În tabelul 1.8 sînt date principalele caracteristici de bază aplicative ale magnetilor permanenți în diferite situații.

Tabelul 1.8

Principiile fizice în aplicațiile magnetilor permanenți

Principiu	Exemple	Forța (tensiune) proporțională cu
Forța Lorentz: - asupra sarcinilor electrice libere, - asupra sarcinilor electrice în conductori solizi	- tuburi cu undă progresivă, dispozitive de pulverizare, motoare, difuzoare, dispozitive Hall, instrumente de măsură	B B
Legea Faraday - generarea unei tensiuni în conductori solizi	- generatoare, microfoane - dispozitive cu curenți turbolenari	B B ²
Forța Coulomb - care acționează între „sarcini” magnetice	- dispozitive de ridicare, separatoare, cuplaje largi, relee	M ²

1.7. Analiza comparativă a proprietăților F magnetilor permanenți
 Analiza comparativă a magnetilor aparținând celor trei clase is-

pune luarea în considerare a tuturor factorilor fizici, tehnici și economici care intervin în fabricația și exploatarea lor.

Dacă se au în vedere parametri magnetici, magnetii pe bază de compuși ai pământurilor rare sunt net superioși celorlalte categorii de magneți.

Din același punct de vedere, magnetii metalici și cei ceramici au fiecare unele avantaje, unii față de ceilalți. Astfel, magnetii metalici au inducția remanentă, energia magnetică specifică, temperatura Curie și coeficientul β_{gr} mai mare iar cei ceramici se evidențiază prin cimpuri coercitive mai ridicate. Magnetii permanenți ceramici își manifestă deosebita superioritate prin unele caracteristici:

- au rezistivitate foarte mare, până la 10^9 ohmi potând fi utilizați la frecvențe înalte, cu pierderi neglijabile;
- greutatea specifică este mică ($4,5-5,1 \text{ g/cm}^3$) comparativ cu ceilalți magneți;
- au rezistență foarte bună la coroziune, astfel încât se pot folosi în medii se pot atinge până la 95% umiditate, la 40°C .

În cazul utilizării magnetilor ca și componente ale mașinilor electrice (stator sau rotor), magnetii ceramici prezintă o serie de avantaje:

- se pot monta în stare magnetizată cu efecte privind reducerea costului de montaj și de manipulare;
- pierderile parțiale de flux corespunzătoare punctului de funcționare sînt foarte mici (prețurile mai mari pentru amplitudina de magneți);
- au rezistivitate mare la acțiunea cimpurilor exterioare demagnetizante, fapt care le asigură buna funcționare;
- au o mare stabilitate la reacția ionică.

Superioritatea magnetilor ceramici devine evidentă atunci cînd se pune problema materiei prime, a tehnologiei de fabricație și implicit a prețului de cost. În fig. 1.15 sînt redată comparativ prețurile unitare și evoluția lor în cazul magnetilor permanenți.

De fapt, factorul determinant în acest context îl constituie cursul de materii prime practic nelimitat și ușor accesibil.

În ceea ce privește alegerea unui magnet pentru o anumită aplicație trebuie corroborată toți factorii amintiți și aleasă cea mai bună soluție atât din punct de vedere tehnic cât și economic.

1.3. Orientări și tendințe în domeniul magnetilor ceramici permanenți

Orientările noi în producția de magneți permanenți rezultă

dintr-o analiză atentă a tendințelor de dezvoltare și utilizare în aplicațiile industriale.

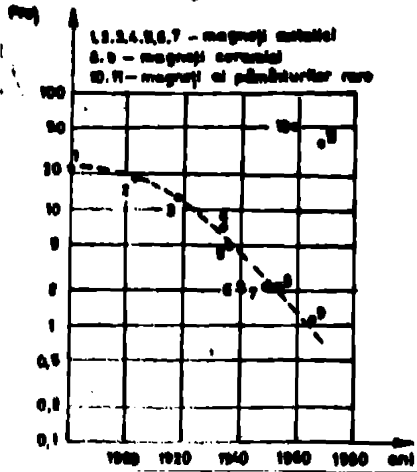


Fig. 1.15

Prețuri de cost unitare ale magnetilor permanenți

pentru a înțelege condițiile în care se abordează cele două probleme, este necesar să raportăm permanent proprietățile magnetice la nivelul de putere al dispozitivelor magnetoelectrice, concomitent cu dimensiunile și, deși, costurile magnetilor utilizați pentru diferite game de putere, fig. 1.16

În fig. 1.17, este prezentat costul pentru realizarea magneti-

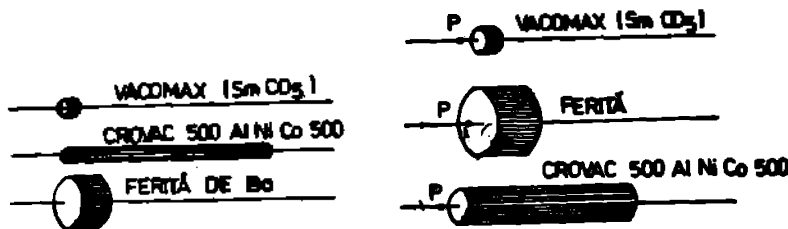


Fig. 1.16

Comparații dimensionale între magneti care operează în punctul de funcționare din fiecare magnet de fig. 1.17

lor permanenți în funcție de masa acestora. De asemenea în fig. 1.16 se prezintă costul circuitelor ce includ magnetii permanenți în funcție de puterea de lucru. Se constată că pentru microdispozitivele care folosesc magnetii cu greutate mică (câteva grame), costul total este determinat în cea mai mare măsură de procesul de fabricare și mai puțin de materialele de fabricație.

În cazul dispozitivelor cu magnet permanent, având un nivel apreciable de putere, volumul magnetului permanent se situează la

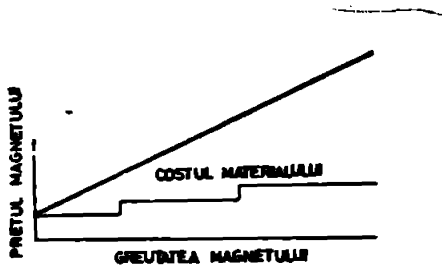


Fig. 1.17
Costul magnetului funcție
de greutate

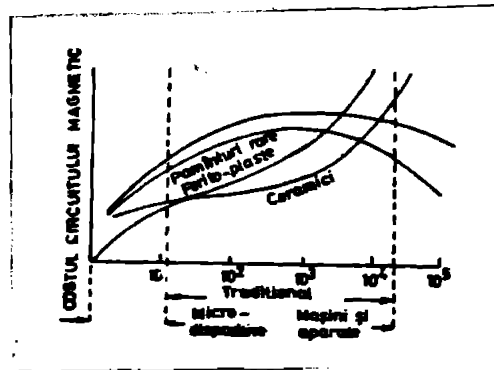


Fig. 1.18
Relația tehnico-economică
în sectorul de magneti per-
manenți

valori mari, astfel încât, în costul total, ponderea sa va deține costul materialelor de fabricație. În acest din urmă caz vor fi preferați magnetii pe bază de ferite dure.

Tendința de a folosi magnetii ceramici în sfera de uz tradițională continuă să crească rapid, și, din acest motiv, în laboratoarele se depun eforturi mari pentru îmbunătățirea continuă a proprietăților unitare și exploatarea unor noi compoziții cu privire la investiții și ritmul de producție. Un singur exemplu este edificarea: în ultima perioadă s-au obținut magnetii anizotropi ceramici cu nivele de $(BH)_{max} = (4,25 - 4,5) \text{ MGsOe}$ față de $3,5 \text{ MGsOe}$ tipic.

Cele două tendințe anterioare enumerate coexistă și permit magnetului permanent să-și schimbe rolul de la o componentă specifică, să ajungă o componentă industrială folosită pe scară largă ce poate avea o influență asupra viitorului nostru.

În 1960 K.J. Parker la Conferința Internațională de Ferite de la Kyoto afirmă: „acolo unde costul unui dispozitiv magnetoelectric are importanță mare, așa cum este cazul pe piața de masă a magnetilor, magnetul de ferită va predomină și va rămâne cel mai folosit magnet permanent”, afirmație confirmată și în prezent [138].

În concluzie, tendințele actuale în domeniul magnetilor permanenți se extind în două direcții conjugate:

- studii și cercetări în vederea realizării de materiale magnetice cu energie câmp mai ridicată, pe bază de materii prime ieftine și ușor accesibile;
- studii și cercetări în vederea optimizării factorilor tehnologici de execuție a magnetilor cu scopul îmbunătățirii performanțelor.

lor lor.

1.9. Scopul și obiectivele cercetării

Având în vedere cele două deziderate fundamentale în ceea ce privește orientarea cercetărilor în domeniul magneților permanenți elaborate cu necesitățile economice naționale în acest domeniu, cercetările întreprinse au avut ca obiective: studii în vederea elaborării unui material pe bază de ferită de bariu cu caracteristici magnetice superioare hexaferitei component cu îmbunătățirea tehnologiei de elaborare a magneților ceramici permanenți prin optimizarea și modernizarea acestora.

Cercetările privind elaborarea și introducerea în fabricație la nivel industrial a unui compus din sistemul ternar Ba-Fe- Fe_2O_3 cu caracteristici magnetice superioare hexaferitei de bariu au vizat ferita de bariu de tip W care s-a stabilit teoretic că are magnetizarea la saturație cu 10% mai mare și implicit produsul de energie magnetică specifică maximă mai mare cu 20%.

În această direcție s-au întreprins cercetări fundamentale privind etapele în care se formează ferita respectivă prin reacția în stare solidă a materialelor inițiale precum și influența unor factori ca finetea pulberilor de materiale inițiale, atmosfera din cuptorul de tratament termic și efectele introducerii unor mineralizatori în ceea ce privește reducerea temperaturii de sinteză a materialului magnetic.

În direcția optimizării și modernizării tehnologiei de elaborare a magneților ceramici s-au inițiat cercetări asupra posibilităților de aditivare a apei pentru glem în vederea reducerii timpului la absoținare și creșterii fluidității în scopul reducerii volumului de umplere al matriței.

Demonstrarea s-au făcut studii în vederea introducerii în operația de presare anizotropă a filtrelor metalice.

C A P I T O L U L al II-lea

MATERIALE SI TEHNICI DE FABRICATION A MAGNETILOR CERAMICI PERMANENTI

II.1. Materiale utilizate pentru fabricarea magnetilor ceramici permanenți

Materialele destinate fabricației de magneti ceramici permanenți sînt materiale oxidice avînd forță ordonată de magnetizare de tip ferimagnetice și poartă denumirea generală de ferite.

Compoziția chimică și structura cristalină a feritelor determină caracteristicile fizice care le recomandă pentru folosirea lor în domeniul analizat.

II.1.1. Compoziția chimică a materialelor pentru magneti ceramici permanenți

Din punctul de vedere al compoziției chimice, feritele sînt oxizi dubli pe bază de Fe_2O_3 combinat cu oxidul altui element metalic notat M^{n+} . Formula lor generală este de forma: $M^{n+}xFe_2O_3$

În cazul cînd $n > 1$, M este ionul unui metal bivalent. Dacă razele acestuia $r_{M^{2+}} < 1\text{Å}$ se formează ferita MFe_2O_4 ($M = Fe, Ni, Zn$) cu structură spinelică și care nu corespunde fabricației de magneti ceramici permanenți întrucît este nemagnetic. Dacă $r_{M^{2+}} > 1\text{Å}$ se pot forma două tipuri de ferite MFe_2O_4 respectiv $M_2Fe_2O_7$ ($M = Ba, Sr$) ambele cu structură hexagonală. Dintre acestea numai compusul $Ba_2Fe_2O_7$ numit hexaferită are proprietăți fizice corespunzătoare pentru fabricarea magnetilor ceramici permanenți [107, 127]

În ansamblu, feritele au următoarele caracteristici comune :

- sînt asociatii în fază solidă microcristalare, la care rețeaua ionilor de O^{2-} este suficient de compactă, cu structură c.c.c sau de tip hexagonal ;

- ionii de Fe și de M pot fi substituiți cu ioni de natură apropiată și pot forma și rețele secundare ;

- ionul Fe^{3+} are un moment magnetic mare ($5\mu_B$), iar ionii metalelor de tranziție și ai lantanidelor aduc o contribuție magnetică suplimentară.

11.1.1.1. Constituenții structurali ai materialelor oxidice

Constituenții structurali în sistemele oxidice se pot determina din diagramele de echilibru binare sau ternare ale acestora.

În sistemul binar Fe-Fe₂O₃ se disting două grupe de faze feritice Fe₂O₃ cu structură hexagonală și respectiv feritele Fe₂O₃ având deosebită structură hexagonală.

Un număr mare de studii s-au efectuat asupra sistemelor Ba-Fe₂O₃; Sr-Fe₂O₃; B-Fe₂O₃; și Ca-Fe₂O₃ și au avut ca obiectiv stabilirea diagramei de echilibru și evidențierea compuziilor care se identifică în aceste diagrame. Ei în prezent, unele date furnizate de diverși autori sunt controversate, mai ales datorită condițiilor de elaborare a probelor, ceea ce pare că influențează într-o măsură însemnată rezultatele cercetărilor [97,18,36,73,91,10]

Unul dintre sistemele cel mai intens studiate este sistemul Ba-Fe₂O₃ cu diagrama de echilibru redată în fig. 11.1 [97,18]

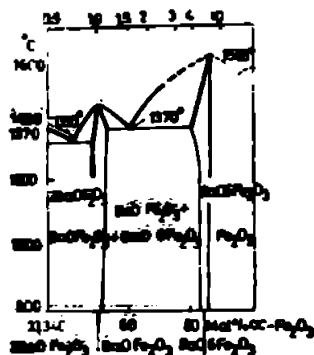


Fig. 11.1
Diagrama de echilibru a
sistemului Ba-Fe₂O₃

În acest sistem se evidențiază compuziile:
7BaO·2Fe₂O₃; 5BaO·Fe₂O₃; 3BaO·Fe₂O₃; 2BaO·Fe₂O₃; BaO·Fe₂O₃; 2BaO·3Fe₂O₃; 3BaO·7Fe₂O₃; BaO·2Fe₂O₃ și BaO·6Fe₂O₃ [18,36,6,85]

și în celelalte sisteme există relații de fază similare cu cele din sistemul pe bază de Ba.

Între feritele corespunzătoare acestor sisteme, cel mai important este conusul Fe₂O₃·19BaO (Fe₂O₃) roșu și hex. ferită sau ferită de tipul M. Feritele de tipul M au fost studiate atât pentru cunoașterea proprietăților fizice cât și din punctul de vedere al tehnologiei de elaborare, in-

teresul fiind determinat de faptul că, pînă în prezent, s-au dovedit a fi unele din celele puncte de vedere pentru fabricarea magnetilor ceramici permanenți. [144,145,5,96]

Compuzii de tipul M sînt deosebit de importanți și prin faptul că pe baza lor se pot obține soluții solide ternare, prin substituirea ionilor de Ba, Sr, B sau Ca cu ionii unui metal bivalent din prima serie de tranziție sau combinații de Li³⁺ și Fe³⁺. [107,165]

Ca să analizăm, deci, sistemul ternar Fe-Ba-Fe₂O₃, cu diagrama redată în fig. 11.2, vom identifica soluțiile solide pe bază de compuzii a căror compoziție chimică rezultă din tabelul 11.1

Între feritele M, W, Y, Z și B se pot forma soluții solide speciale, astfel: M + W, Z + Y

Figura lor este posibilă datorită faptului că zonele hexagonale conținând Ba^{2+} sînt separate de zonele spinelice în care se substituie ioni Fe^{2+}

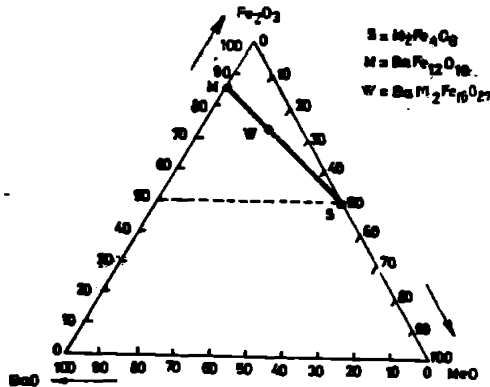


Fig. 1.2
Diagrama de echilibru a sistemului Fe-Ba-Fe₂O₃

În hexaferita de bariu (tipul M) se pot înlocui ioni de Ba^{2+} cu ioni de Ca^{2+} cu condiția ca o cantitate echivalentă de ioni Fe^{3+}

În sistemul ternar Fe-Ba-Fe₂O₃, pe lângă ferita de tipul M, ferita de tipul W - $BaFe_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$ are o importanță deosebită deoarece prezintă unele caracteristici magnetice superioare. Astfel, în tipul W pentru ferita de tipul W - $BaFe_{12}^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$ magnetizarea la saturație calculată este de $20 \mu_B$, pentru ferita de tip W, valoarea teoretică este de $56 \mu_B$ iar cea determinată experimental de $40 \mu_B$

Tabloul 11.1

Compoziția ale feritelor din sistemul Fe) - BaO - Fe₂O₃

Simbolul compusului	Formula tip	Exemple de compoziție chimică funcție de M
M	$BaFe_{12}O_{19}$ ($BaFe_{12}^{2+}O_{19}$) $BaO \cdot 6Fe_2O_3$	
W	$BaM_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$ $BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$	$M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ $2M = (ZnFe), (Mn, Zn), (Fe_{0.5}Zn_{0.5}), (Ni_{0.5}Zn_{0.5}, Fe), (Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{0.5}), (Fe_{0.5}Co_{0.75}Zn_{0.75})$
Y	$Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$ ($2BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$)	$M = Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cu$ $2M = (Zn_{1.5}Fe_{0.5})$
Z	$Ba_3M_2Fe_{24}O_{41}$ $3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$	$M = Mg, Co, Ni, Cu$
S	$M_2Fe_4O_8$ ($2MO \cdot 2Fe_2O_3$)	

să treacă în Fe^{2+} . [161, 48, 52]

11.1.1.3. Efectele modificărilor în compoziția chimică a feritelor

Înă de la începuturile introducerii feritelor în fabricarea magneților ceramici permanenți, s-a urmărit două anumite modificări de compoziție și structură ale acestora au efecte pozitive în ceea ce privește creșterea parametrilor lor magnetici.

Feritele de Ba, în special cea de tipul α , au fost analizate din acest punct de vedere de un număr mare de cercetători. În acest sens se disting două mari direcții:

- posibilități de substituție parțială a cationilor Ba^{2+} sau Fe^{3+} ;
- posibilități de substituție parțială a anionului O^{2-} .

Referitor la substituția parțială a ionilor de Ba^{2+} s-au obținut soluții solide totale de tipul $Ba_{1-x}A_xFe_{0,22}O_{19}$ în care $A = La, Pr, Nd, Sm, Zn$, iar x poate lua valori: 0,7; 0,4; 0,3; 0,1. [161, 48, 52, 105]

Rezultatele înregistrate nu evidențiază o influență notabilă asupra parametrilor magnetici ai materialului.

S-au analizat, de asemenea, posibilitățile și efectele substituției parțiale a ionilor Ba^{2+} cu ioni Sr^{2+} , Pb^{2+} sau Ca^{2+} . [27, 28, 19, 175]

Substituția Ba^{2+} cu Sr^{2+} sau Pb^{2+} sau cu alții ioni, poate avea loc în orice proporție fără a afecta structura cristalină. Se formează, prin urmare, soluții solide totale conjugate printr-o la-cună de solubilitate așa cum se poate vedea și în fig. 11.3 [74, 157, 192]

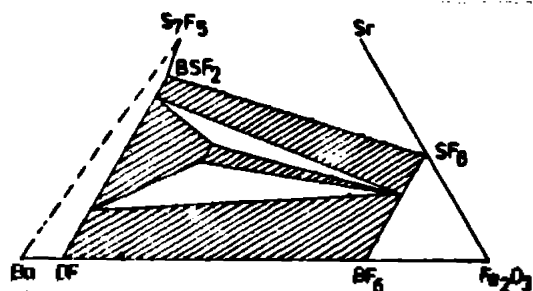


Fig. 11.3

Secțiune la izotermă de 1200°C în sistemul Ba-Sr-Fe₂O₃

Rezultatele investigațiilor asupra compusilor $Ba_{1-x}Sr_x \cdot 0,6Fe_{0,22}O_{19}$; $Ba_{1-x}Sr_x \cdot 0,6Fe_{0,22}O_{19}$ sunt controversate. Unii autori raportează un maxim de ameliorare a proprietăților pentru $x = 0,25$ în timp ce alții nu observă asemenea efecte pentru aceiași compoziții [27, 28, 29]

Este posibil ca maximum observat să se datoreze unor reacții în stare solidă în faza de elaborare sau cu un efect al sinterizării și nu par a fi determinate de proprietățile intrinseci ale compusilor respectivi.

Ionii de Ba^{2+} pot fi substituiți în proporție de până la 40% cu ioni Ca^{2+} , efectele constând numai în creșterea parametrilor rețelei fără a îmbunătăți însă substanțial caracteristicile compusului [70, 196].

În concluzie, putem afirma că substituția parțială a ionilor de Ba^{2+} cu alți ioni bivalenți sau trivalenți nu are efecte impor-

tante asupra caracteristicilor magnetice ale compuziilor în sensul
 și altele.

Substituția parțială a ionilor Fe^{3+} a captat cel mai intens
 atenția cercetătorilor bucurându-se de valoarea cea mai mare de lu-
 crări elaborate.

În acest domeniu, s-au realizat substituiri cu ioni trivalenți de
 metale nemagnetice (Al^{3+} , Ga^{3+}), magnetice (Cr^{3+}) sau cu combinații
 de ioni cu valență medie egali cu 3. [3,2]

S-a stabilit că în sistemele în care substituția se face cu
 Al^{3+} sau Ga^{3+} ($BaFe^{2+}(12-x)Al_x^{3+}19$; $BaFe^{2+}(12-x)Ga_x^{3+}19$) se observă o
 creștere a valorilor lui Jr [153,12]

Aiți cercetători arată că odată cu creșterea conținutului în
 Al , Ga , Jr în sistemele $BaFe^{2+}(12-x)Al_x^{3+}19$ are loc scăderea magneti-
 zării la saturare [2,151]

S-au mai fost investigate sistemele: $BaFe^{2+}(12-x)Al_x^{3+}19$ în care
 $Fe = (Zn, Co, (Zn + Co), (Zn + Nb), (Zn + V), (Zn + Ta), (Zn + Cr),$
 $(Bi + Co)$ fără a se observa influențe notabile [144,145,5,96]

Și în cazul substituției parțiale a ionilor Fe^{2+} situația
 se prezintă la fel și în plus posibilitățile de substituție a anio-
 nilor este o problemă mult mai complicată decât în cazul cationi-
 lor. S-au efectuat studii în special asupra sistemelor în care mi-
 neralul este substituit parțial cu fierul fără a se observa efecte
 spectaculoase. [60,154]

În concluzie putem afirma că modificarea compoziției chimice
 prin substituția în compusul de cationilor sau anionilor în di-
 ferite proporții nu provoacă modificări importante ale proprieta-
 ților fizice și chiar dacă în anumite cazuri se înregistrează ac-
 ționări ca de exemplu creșterea J_{KB} de la 2,2%/ O_{10} la 4,1%/ O_{10} .

În cazul substituției ionilor Fe^{3+} cu Cu, Bi, Nb ele sunt prea
 mici pentru a justifica investiții pentru aplicarea la nivel indus-
 trial a acestor compoziții [14].

11.1.2. Structura cristalină a feritelor pentru magneti cere- mici permanenți

Una dintre caracteristicile de bază ale feritelor destinate
 fabricării magnetilor cereamici permanenți o constituie anizotropia
 magnetocristalină și ea este determinată de organizarea spațială a
 ionilor constituenți ceea ce reprezintă de fapt structura cristali-
 nă a solidului respectiv.

Feritele dure au o structură cristalină cu organizare hexago-
 nală elicoidală cu a mineralului magnetoplumbit $Ba_{0,7}Fe_{0,3}^{2+}Ba_{0,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}$
 și de aici și denumirea de ferite de tip magnetoplumbit [31,186,4]

Celula elementară a acestor compuși este o prismă cu bazele romburi cu unghiuri la 50° și 130° și cu înălțimea „c”, fig.11.4.

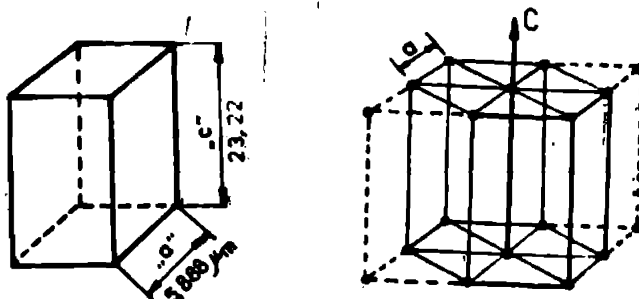


Fig. 11.4
Celula elementară a rețelei cu simetrie hexagonală a compusului $BaFe_{12}O_{19}$

Fiecare dintre compușii oxidici hexagonali au o structură cristalină diferită și ea poate fi descrisă prin împărțirea ei în trei blocuri simple de lăni necoefi: „A”, „B” și „C” fig.11.5

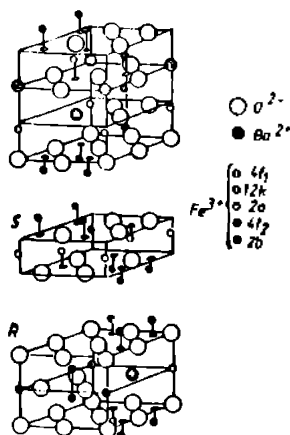


Fig. 11.5

Arzăturile lănilor în blocurile de tip

„A”, „B” și „C”
În compunerea blocurilor ionice „A” și „B” unite prin intermediul blocurilor „C” și „D”. Blocurile „A” și „B” sunt obținute din blocurile „C” și „D” prin rotație cu 180° în jurul axei „C”.

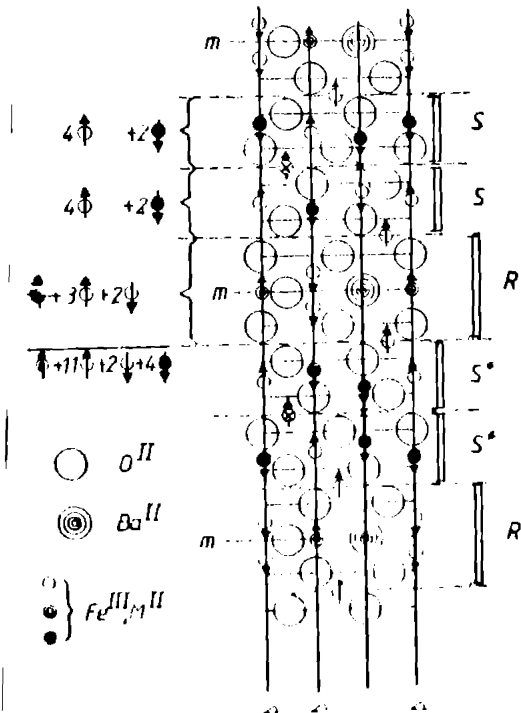
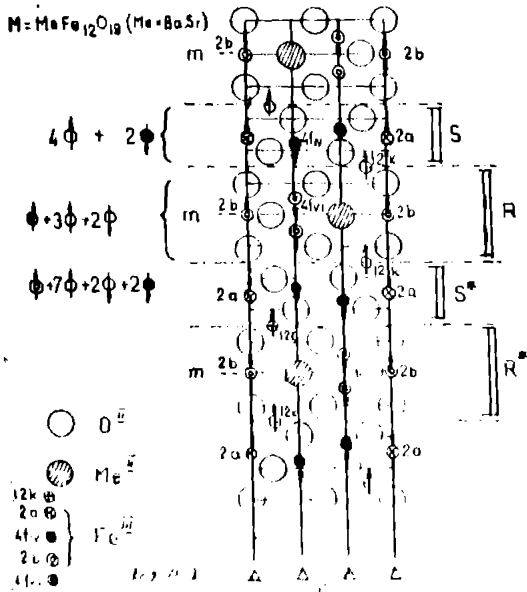
În tabelul 11.2 sînt date structurile cristaline ale feritelor de Ba iar în fig. 11.6 și 11.7 sînt prezentate secțiuni prin rețeaua cristalină a compuşilor I respectiv II din sistemul $Fe_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$. Se constată că în cazul compusului I structura cristalografică este formată prin succesiunea ABR^2C^2 iar celula elementară conține un număr de lăni corespunzător formulei compusului $Ba_6Fe_{12}O_{19}$.

Blocurile de tip „B” sînt blocuri spinelice iar blocurile de tipul „A” sînt blocuri cristaline cu simetrie hexagonală în care mai există interstiții unde octonul este înconjurat bipiramidal de 5 lăni de O^{2-} .

În cadrul structurii complexe de tip magnetoplumbit are

Tabelul 11.2
Structurile cristaline ale feritelor de Ba

Simbolul	Formula chimică	Grupul spațial	Parametrii de rețea (Å)		Densitate (kg/m ³) · 10 ⁻³
			a	c	
M	BaFe ₁₂ O ₁₉ ³⁺	P6 ₃ /mmc	5,9	23,2	5,28
W	BaFe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ³⁺	P6 ₃ /mmc	5,88	32,845	5,31
X	BaFe ²⁺ Fe ₁₄ O ₂₃ ³⁺	R3m	5,86	84,11	5,30
Y	BaFe ²⁺ Fe ₆ O ₁₁ ³⁺	R3m	5,90	43,6	5,39
Z	Ba ₃ Fe ₂ Fe ₂₄ O ₄₁ ³⁺	P6 ₃ /mmc	5,90	52,3	5,33
F	BaFe ₂ O ₄	D _{6h} ⁴ -P6 ₃ /mmc	5,51	8,44	4,78
U	Ba ₄ Fe ₂ Fe ₃₆ O ₆₀ ³⁺	R3m	5,88	113,2	5,36



... care stratul care conține ionii Ba^{2+} . Planul bazal conținând ionii de Ba^{2+} este un plan de simetrie al blocului „R”. Deci blocurile „S” și „S^x” precedind și succedind blocul „R” sînt rotite cu 180° unul în raport cu celălalt. Din acest motiv în structura feritei de tipul II există 12 pachete de S^{2-} și nu 9.

Referitor la ionii Fe^{3+} aceștia pot ocupa unul dintre interstițiile tetraedrice octaedrice sau trigonale.

Compusul N cu formula $Ba_2Fe_{13}O_{27}$ are celula unitate constituită prin suprapunerea a 4 blocuri de tip „S” și a două blocuri de tipul „R” conținând ion Ba^{2+} . Față de structura cristalografică a compusului K diferența constă în faptul că blocurile „R” sînt separate prin două blocuri „S” deci formula cristalografică a acestui compus este: $K_2SR^2S^2S^2$. În rețeaua acestei ferite cationii ocupă 7 tipuri de poziții neechivalente.

Expresia structurală a fiecărui compus permite calculul momentului magnetic total în OK.

Fiecare ion Fe^{3+} a celulei unitate contribuind cu cîte $5 \mu_B$. Valoarea momentului magnetic total în cazul hexaferitei de bariu se determină astfel:

- un ion tetraedric ↓ , 2 ioni octaedrici ↓
- 7 ioni octaedrici ↓ , 2 ioni tetraedrici ↓

$$5 \mu_B \cdot (1 - 2 + 7 - 2) = 20 \mu_B$$

Valoare care este în concordanță cu cele obținute experimental la temperaturi scăzute [34].

Organizarea cristalină cu simetrie hexagonală a compuşilor oxidici azintiți determinind proprietățile de anisotropie magneto-cristalină și posibilitatea de-a se orienta în câmp magnetic granulele de pulbere de ferită după o direcție univocă ceea ce de fapt determină caracterul de permanență a magnetului.

Expresia energiei de anisotropie pentru aceste structuri este

$$E = k + K_1 \sin^2 \theta$$

în care: K, K_1 - reprezintă constante de anisotropie în $J \text{ cm}^{-3}$;

θ - este unghiul de rotație a direcției de magnetizare față de direcția preferențială a monocristalelor.

11.2. Procesul tehnologic de elaborare a magnetilor ceramici permanenți

Procedeele de elaborare a magnetilor ceramici permanenți prezintă particularități numai din punctul de vedere al elaborării materialului oxidic sub formă de pulbere urmînd în continuare operațiile comune de presare anizotropă și sinterizare a magnetului.

În prezent cea mai largă utilizare o are procedeul de elaborare a feritei prin reacție în stare solidă a materialelor inițiale cât mai întinse oxigenizate. În această direcție se impun analizei procesele care au loc în cursul înalțării amestecului omogen de materiale inițiale precum și factorii principali de influență.

11.2.1. Materiale inițiale folosite la fabricarea hexaferitei de bariu

Importanța materialelor prixe pentru fabricarea magnetilor ceramici permanenți rezultă pe de o parte din faptul că prețul total al lor reprezintă cea 20% din prețul produsului iar pe de altă parte prin faptul că prin utilizarea sa, metelilor în condiții din ce în ce mai pretențioase de exploatare a crescut exigența față de calitatea și reproductibilitatea acestora. [55, 195, 156]

Materialele prixe utilizate curent în fabricarea hexaferitei de bariu pentru magneti prin procedeul calcinării sunt carbonul de bariu și oxidul de fier, făcând o comparație între diferiți oxizi rezultă următoarele [55]

- oxidul de fier natural obținut din mineralele de fier (hematită și magnetită) aduce un singur avantaj, faptul că este de 7 ori mai ieftin, în schimb puritatea și caracteristicile morfologice nu sînt corespunzătoare;

- oxizii de fier sintetici în formă alotropică α - Fe_2O_3 sînt produși prin metode consacrate prezîntînd o puritate sau calcinarea de $99,4-99,7\%$, atomizare, ș.a.

Dintre caracteristicile principale distingem: puritate-minim 97,5 %, maxim 99 %; limitele de impurități de ordinul 10^{-2} ; forma granulelor - sferică; dimensiunea granulelor 0,2-1,5 μm ; suprafața specifică 5-6 m^2/g ; densitatea tasată 0,9-1,05 g/cm^3 ; structura cristalină α - Fe_2O_3 cu $a = 5,034 \text{ \AA}$; $c = 13,75 \text{ \AA}$; $V = 301,7 \text{ \AA}^3$; densitatea la raze X $d_X = 5,273 \text{ g/cm}^3$ [156, 42, 172]

Puritatea oxizilor de fier pentru feritele dure este un parametru care trebuie riguros controlat și respectat tocmai datorită faptului că o serie de elemente secundare pot acționa negativ în procesul de prezinterizare.

Suprafața specifică și respectiv dimensiunile granulelor de pulbere de oxid de fier influențează considerabil în procesul de sinteză a hexaferitei de bariu. Cercetările au arătat că pentru oxidul de fier cu suprafața specifică mică (0,9 m^2/g) reacția de formare a hexaferitei decurge foarte lent urme de monoferită existînd și la $1250^\circ C$ și cînd pentru cel cu suprafața specifică mai mare (4,30 m^2/g)

reacțiile se produc la temperaturi mai joase și mai repede, formarea hexaferitei fiind terminată la 105 °C [42, 61, 172]

Forma particulelor de trioxid de fier utilizat în fabricarea feritelor dure are o mare importanță, deoarece funcție de formă și mărime, particulele pot forma agregate mai mult sau mai puțin coezive a căror reactivitate variază cu suprafața liberă expusă și cu posibilitatea de compactare.

Analizând doi oxizi cu aceeași suprafață specifică 5 m²/g se constată că cu reactivitate diferită datorită formei diferite a particulelor, aciculare sau sferice, cantitatea mai mare de ferită provine din oxidul cu particule aciculare [42]

În tabelul 11.3 este redată influența formei particulei de oxid în sinteza hexaferitei de bariu precum și a structurii cristaline pentru diferitele forme alotropice. [45]

Influența formei granulei de oxid Tabelul 11.3

Tipul oxidului de fier și forma particulei granulare	Intervalul termic de descompunere a BaCO ₃	Inceputul formării BaFe ₁₂ O ₁₉		Sfârșitul formării BaFe ₁₂ O ₁₉	
		Temperatura (°C)	Grad de cristalizare %	Temperatura (°C)	Grad de cristalizare %
α - Fe ₂ O ₃ acicular	620 - 920	800	7,8	1200	97,8
α - Fe ₂ O ₃ sferic	620 - 940	800	5,2	1200	95,3
β - Fe ₂ O ₃	620 - 930	800	3,3	1200	85,1
β - FeOOH sferic	620 - 910	800	12,7	1200	100
Fe ₃ O ₄ sferic	680 - 935	800	2,2	1200	90,3

Se constată că cei mai reactivi sînt oxizii: α - Fe₂O₃ acicular; α - Fe₂O₃ sferic; puțină β - FeOOH iar reactivitatea cea mai slabă o au β - Fe₂O₃ și Fe₃O₄ - sferic. De asemenea în fig. 11.8 și 11.9 sînt prezentate câteva influențe ale tipului de oxid asupra unor caracteristici tehnologice și magnetice

Importanța pe care o are oxidul de fier în formă alotropică - Fe₂O₃ merită în continuare atenția specialiștilor în direcția elaborării unor sortimente de oxizi sintetici cu calități superioare și prin procedee convenabile din punct de vedere economic.

—au încercat și alte procedee față de cele cunoscute cum ar fi obținerea oxidului de fier α - Fe_2O_3 prin descompunerea termică a produsului industrial intermediar α - $\text{Fe}(\text{OH})_3$, substanță cu proprietăți antiferomagnetice și cu temperatura Neel situată la 573°C , fără

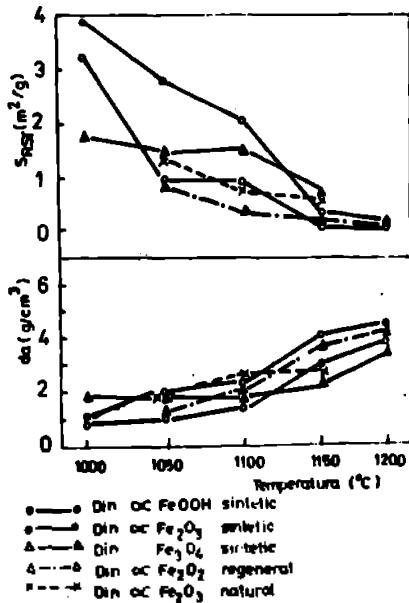


Fig. 3.8
Influența temperaturii de oxidare și a temperaturii de sinteză asupra densității a taxiferitei

a se obține beneficii deosebite. În continuare face o trecere în revistă a producției de ferite și respectiv de oxid de fier pentru ferite subliniind importanța producției de oxid sintetic prin creșterea acesteia de la 75 % în 1975 la valoarea estimată de 80 % în 1990 [156].

Deosebirea prezintă avantajele tehnico-economice (creșterea cantității oxidului și reducerea costului de producție) la oxidarea oxidului prin descompunerea termică a soluțiilor rezultate ca reziduuri la decompunerea nămolului special (oxizi ferici sau ferose) cu posibilitatea de recuperare a pulberilor de ferită prin co-precipitare.

Este importantă overturarea speciilor de α - Fe_2O_3 provenite din diferite substanțe ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$; FeCl_3 din punctul de vedere al efectului variației granulometriei, a densității la crud și a densității la sedimentare asupra densității și a structurii la

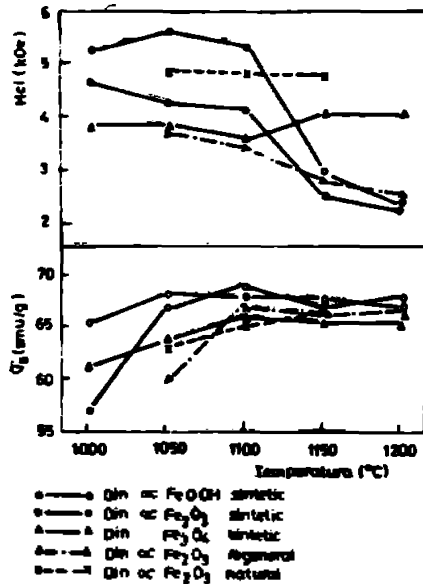


Fig. 3.9
Influența temperaturii de oxidare și a temperaturii de sinteză asupra M_s și H_a a hexiferitei

interizare. Se constată o creștere a densității aparente la sinteză pentru pulberile cu granulatie de peste $0,1 \mu$.

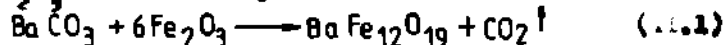
Referitor la carbonatul de bariu $BaCO_3$ se impune în special condiții de puritate în conținut minim de 99,5 % $BaCO_3$ respectiv minim 70 % Ba, să nu conțină cationi străini sau compuși ai acestora și să se înscrie în limitele de granulatie (1-3) μ m.

11.2.2. Presinterizarea amestecului de materii inițial

Presinterizarea reprezintă operația de tratament termic la care este supus amestecul obținut al materialului inițial în finalul cărui produs care rezultă este hexaferita de Ba.

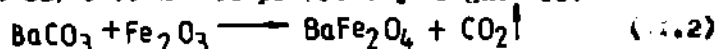
În cadrul acestei operații au loc reacții în stare solidă între granulele de reactanți, cinetica reacțiilor având importanță deosebită asupra proprietăților de tratament de presinterizare temperatură și timp. De asemenea mai intervin un număr important de factori de influență dintre care raportul 12 de amestecare a reactanților și acțiunea mineralizatorilor își pun amprenta în cea mai mare măsură asupra compoziției chimice și proprietăților produsului final.

11.2.2.1. Cinetica procesului de sinteză a hexaferitei de Ba
Hexaferita de bariu se obține prin încălzirea amestecului de $BaCO_3$ și $\alpha-Fe_2O_3$ conform reacției :



reacție care are loc la temperaturi ridicate. Cercetările au arătat că de fapt reacția parcurge două etape:

- din $BaCO_3$ și $\alpha-Fe_2O_3$ se formează inițial produsul $BaFe_2O_4$ (feroferita de Ba) care nu are proprietăți magnetice:



- din $BaFe_2O_4$ și restul de 5 moli de Fe_2O_3 la creșterea temperaturii la naștere hexaferita:



Fiind reacții în fază solidă ele se desfășoară în câte un interval larg de timp la încălzirea cu viteză constantă iar într-un tratament izoterm definitivarea lor necesită un interval de timp eu at t mai scurt eu cit temperatura palierului este mai ridicată.

În timpul încălzirii amestecului pe lângă transformările chimice au loc și procese de formare și creștere a cristalelor reflexitate prin contracția produsului care apare cu cea mai intensă după ce reacțiile erau definitivat și hexaferita este formată.

Stabilirea parametrilor termici și temporali ai procesului de elab rare a hexaferitei se poate realiza numai pe baza cunoașterii transformărilor și a intervalelor temperatură-timp în care acestea au loc.

Pentru aceasta se folosește cu succes analiza termogravimetrică. În fig. 10.10 este redată derivatograma procesului pentru hexaferita de Ba iar în fig. 10.11 un detaliu din derivatograma corespunzătoare a acestor procese pentru formarea monoferitei.

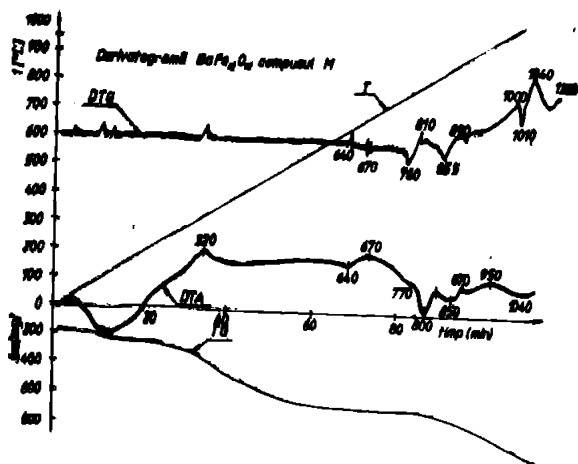


Fig. 10.10

Derivatograma anesteului pentru ferita de tipul M

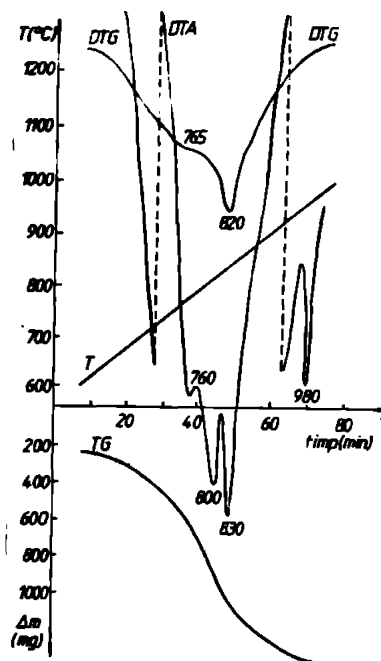


Fig. 10.11

Derivatogramă anesteului pentru monoferită

Privit reacției (10.1) formarea monoferitei este însoțită de o intensă pierdere de greutate datorată eliminării CO_2 rezultat la descompunerea BaCO_3 . Pe curbele experimentale TG și D.T.G este sarcină această pierdere de greutate în intervalul de temperaturi 600-1000°C. Corespunzător picului D.T.G pe curba D.T.A apare corcizat un pic endoterm în același interval termic.

La o analiză detaliată a intervalului termic menționat, se constată că în cazul ambelor curbe (D.T.A și D.T.G) maximele se înregistrează în jurul temperaturii de 800°C ceea ce ne spune că viteza maximă de reacție este în jurul acestei valori termice.

Pe curba D.T.A picul endoterm prezintă trei ramificații. Cel de la 800°C poate fi atribuit unei tranziții cristaline a BaCO_3 rămas nereacționat (nedeșchisus) până la această temperatură în intervalul de timp specific vitezei de încălzire.

Corelat cu această tranziție are loc o accelerare a vitezei de pierdere în greutate și deci de reacție pe la 820°C (curba DTG).

Această revitalizare a reacției are consecințe în intensificarea efectului endoterm dând naștere vârfului de la 830°C (DTA).

În cazul acestui exemplu datorat pentru obținerea hexaferitei pe curbele terogravimetrice reduse în detaliu în Fig. 11.12 se poate recunoaște ușor intervalul de temperaturi în care se formează hexaferita. Cele două vârfuri ale picului endoterm pe DTA del de la

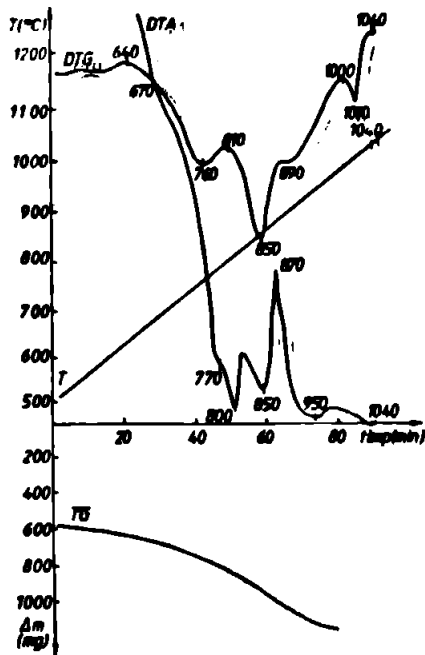


Fig. 11.12

Porțiune din derivatograma feritei tip M

800 și 830 se interpretează ca în cazul anterior. Intensificarea reacției este marcată corespunzător pe DTG prin creșterea vitezei de pierdere de greutate la 850°C . În plus pe DTA se mai observă un interesant pic exoterm situat la 970°C .

În urma investigațiilor proprii am ajuns la concluzia că el reflectă formarea hexaferitei [118] în legătură cu acest pic majoritatea cercetărilor nu observă nici un efect termic care s-ar putea asocia reacției respective. Se poate constata în continuare că picul de la 870°C de pe DTA îl corespunde intensificarea degajării de CO_2 corespunzător picului de la 890°C pe DTG

De asemenea la aproximativ 1000°C se găsește un pic pe DTG

reflectând descompunerea BaCO_3 rămas nereacționat, astfel înțeles procesul se încheie la $1050-1100^{\circ}\text{C}$. Este totuși posibil ca revitalizarea reacției marcată prin picul de la 1000°C pe DTA să se datorească unei noi tranziții cristaline a BaCO_3 rămas nereacționat (la 900°C trece în sistem hexagonal) și nu descompunerii acestuia

Analiza dilataetrică diferențială dă informații care coroborează cu cele obținute prin analiza terogravimetrică ajută la înțelegerea procesului de sinteză a hexaferitei. Conținutul reflectă evoluția microstructurii probei (densificare, creșterea cristalelor) dar este influențată și de reacțiile care au loc în probă.

În Fig. 11.13 sunt detaliate curbele referitoare la variațiile

dimensionale în probă TD și DTA asociate cu curba DTA pentru hexaferita de bariu. Pe curba DTA se disting trei elemente semnificative:

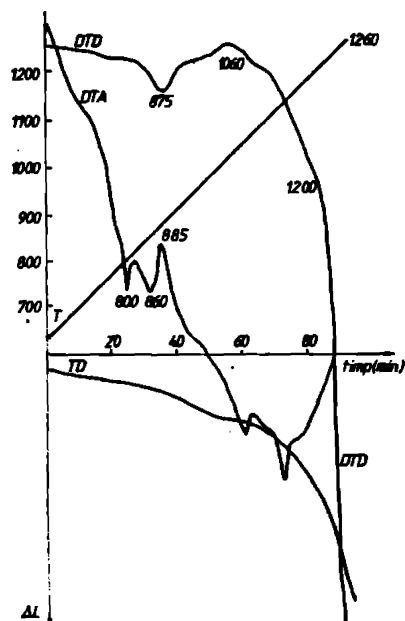


Fig. 1.13

Curbele termogravimetrice ale feritei de tip M

pe picul de contracție de la 1060°C ; picul de dilatare de la 1260°C și picul larg de contracție de la 109°C . Pr cele două picuri corespund formării hexaferitei și ele se corelează cu cele obținute la analiza termogravimetrică.

Formarea hexaferitei are un efect inhibitor asupra contracției întârziind-o. Atunci când hexaferita se formează rapid apare un efect de dilatare conform picului de la 1260°C pe DTD, cu deosebit de contracție reflectă de fapt contracția principală în probă, el începe la 150°C se intensifică după 1200°C și nu mai atinge maximumul probabil foarte devotat nici la 1260°C . Procesele care se desvulcă la reacția în faza solidă a materialelor inițiale la formarea feritelor în general sunt de-

pendente de un număr important de factori cum sunt materialele inițiale, adăugurile sintetizatoare formate și parametrii termici și temporali.

1.1.2.2. Influența raportului de amestecare a oxizilor

În sistemul $\text{Ba}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ poziția stoichiometrică pentru ferita de Ba corespunde lui $n = 6/n = \text{Fe}/\text{Ba}$.

Referitor la valoarea raportului celor doi oxizi, părțile specializate sunt împărțite, o serie de cercetători obținând rezultatele cercetărilor întreprinse în această direcție pentru valori ale lui n între 4 - 6,9 deci cu exces sau deficit de Ba, conduse la o structură cu defecte care afectează pozitiv asupra vitezei de reacție în stare solidă, accelerând formarea hexaferitei și densificarea materialului [42, 25, 38]

Această afirmație este confirmată de alți cercetători arătându-se că probele cu o poziție stoichiometrică ($n=6$) sunt magnetizate iar magnetizarea la saturație este maximă [25]

Contra valori ale lui $n < 6$, în sistem se identifică alături de hexaferită o fază secundară moniferită, care fiind nemagnetizată influențează negativ caracteristicile magnetice ale materialului.

Tabelul II.4

Compoziția produsului de reacție

Compoziția presinterizatului	Magnetizarea specifică la saturație (gauss cm^3/g)		Abateri %
	Valori experimentale medii	Valori calculate	
98,3 % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 1,7 % BaFe_2O_4	66,6	65,9	+ 1,1
92,8 % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 7,2 % Fe_2O_3	61,8	62,2	- 0,6
100 % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	67,0	-	-

Figura II.14 arată creșterea cantității de moniferită dată cu scăderea coeficientului stoechiometric iar în fig. II.15 scăderea magnetizării de saturație cu creșterea cantității de moniferită de bariu.

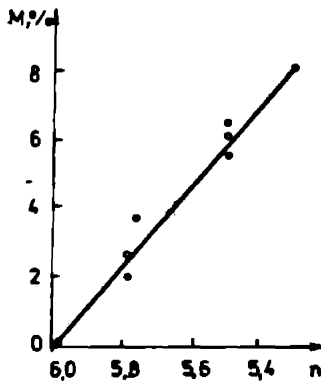


Fig. II.14
Influența coeficientului de stoechiometrie n asupra cantității de moniferită

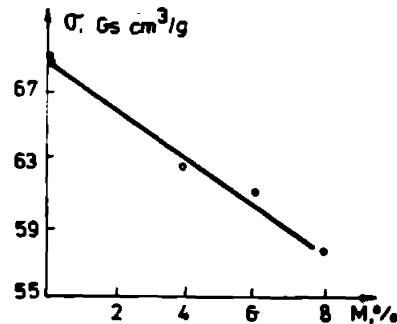


Fig. II.15
Influența cantității de moniferită de bariu asupra magnetizării la saturație

Alte lucrări sunt în evidență faptul că valorile raportului situate în jurul lui $n = 6$ favorizează ca alături de hexaferită să mai apară una sau două faze secundare nemagnetice ceea ce afectează negativ unele caracteristici magnetice sau mecanice, tabelul II.5 [38,169,170]

Tabelul 1.5
 Caracteristici secundare funcție de n

Compoziție macros-copă	Hexa-ferita	Fază secundară (suprastechiometrică în Ba) %	Fază secundară (suprastechiometrică în Fe) %	Porozitatea
BaO · 5,7Fe ₂ O ₃	12,63	56,63	26,02	4,72
BaO · 6 Fe ₂ O ₃	18,83	35,85	35,85	9,47
BaO · 6,06Fe ₂ O ₃	9,11	24,50	36,76	29,55

În figura 1.15 este prezentată variația rezistenței mecanice funcție de valoarea lui n, iar în figura 1.17 variația caracteristicilor magnetice funcție de același parametru. Se constată că rezistența mecanică bună se înregistrează pentru valoarea lui n = 4,5 dar la

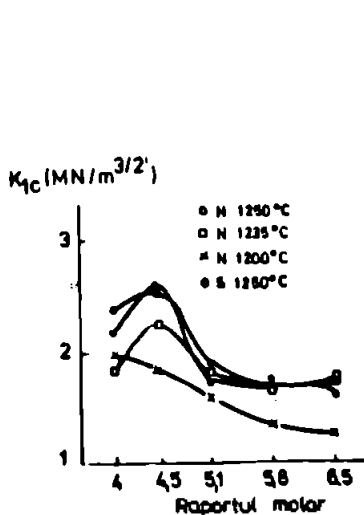


Fig. 1.15

Variația rezistenței mecanice funcție de n această valoare caracteristică magnetică sunt mai scăzute. Deci alegerea unei valori pentru n devine la un moment dat arbitrară, fiind dictată de necesități.

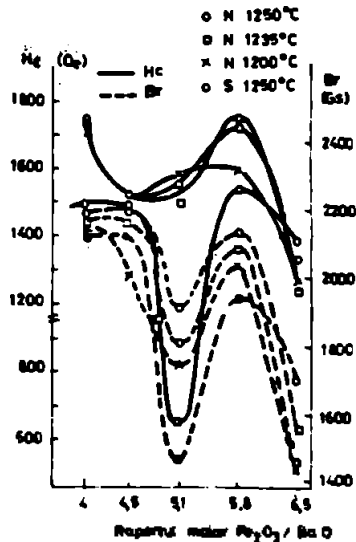


Fig. 1.17

Variația caracteristicilor magnetice funcție de n aceste valori caracteristice sunt mai scăzute. Deci alegerea unei valori pentru n devine la un moment dat arbitrară, fiind dictată de necesități.

1.2.2.3. Influența mineralizatorilor

Introducerea unor aditivi în compoziția chimică a hexaferitei de bariu este însoțită de unele modificări pozitive în ceea ce privește

vele proprietățile finale fizice-ecanice ale magnetelor ceramice permanente. Funcțiile de sedul de acțiune și respectiv momentul în care sînt introduse în procesul tehnologic adaosurile se împart în două categorii:

- adaosuri care formează eutectice ușor fuzibile accelerînd difuzia elementelor și interacțiunea lor chimică, cu efecte de micșorare a temperaturii și timpului de presinterizare, momentul introducerii lor e respunsde fazei de omogenizare a pulberilor ce formează amestecul pentru presinterizare;

- adaosuri care micșorează temperatura și timpul de sinterizare a magnetului preast, momentul introducerii e respunzînd fazei de omogenizare a slavului pentru presare.

Clasificarea după momentele de introducere în circuit a adaosurilor minoritare este limitată, intrînd prin acțiunea lor complexă se impune uneori folosirea unor amestecuri de substanțe de adăos dintre care unele intră în ambele etape.

Dintre adaosurile minoritare influențe notabile prezintă: FeO , Si_2O_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 și Bi_2O_2 [77, 66, 43, 53, 62, 84, 87, 95, 98, 99, 162]

Unii cunoscători au studiat influența adaosului de Bi_2O_3 asupra compoziției de fază și a proprietăților magnetice ale feritelor de bariu. Adăosul de (1,5-2)% de Bi_2O_3 în sistemul $\text{Ba}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ influențează temperatura la care începe presinterizarea coborînd-o sub 115°C datorită formării fazei lichide eutectice la 100°C, cu urmărirea următoarelor proprietăți fizice: [99, 98]

- inducția remanentă crește la un conținut 1,5% Bi_2O_3 cu (20-35)%;

- câmpul coercitiv intrinsec crește cu (4-5)%;

- densitatea sinterizată conținînd 1,5% Bi_2O_3 atinge valoarea de 5,9 g/cm³ iar în cel fără adăos de bismut acesta se situează la valoarea de 4,9 g/cm³.

Explicația constă în faptul că adăosul optic de Bi_2O_3 mărește reactivitatea (viteza de reacție) a BaO și Fe_2O_3 , scăzînd astfel temperatura și timpul de presinterizare și sinterizare cu formarea unei granulății optime și porozitate scăzută.

Adăosul de anhidridă borică B_2O_3 - introdusă sub formă de acid boric în izvoarele de concentrații (1,1-2)% accelerează de asemenea formarea hexaferitei de bariu, fapt care determină creșterea produsului de forțizare cu efect pozitiv asupra proprietăților magnetice [6, 186]. O problemă mult analizată și care stă în continuare în atenția specialiștilor e constituția influența în adăosului de Bi_2O_3 și respectiv a amestecului de oxid boric Bi_2O_3 și SiO_2 [88, 128]

În această direcție rezultatele determinate practic au devenit cercetarea fundamentală. De exemplu și se utilizează practic faptul că adăugul de SiO_2 are ca efect creșterea valorii cuplului coercitiv pentru o valoare bună a indușiei rezanantă de arce în sistemul $BaO-nFe_2O_3 - pSiO_2$ ($n = 5,6; p < 2,4$) se formează fenomen secundară eutectică $BaSi_2O_7$, fig. 11.16 care se dispune la limita grăunților perifericilor de hexaferită reducând tendința lor de creștere excesivă în tratamentul termic de sinterizare.

Cercetările au stabilit că SiO_2 ca adăug chimic în sistemul $BaO-nFe_2O_3$ are următoarele efecte: [38]

- mărește coeficientul de contracție prin reducerea porozității;
- împiedică creșterea exagerată a grăunților perifericilor de hexaferită de bariu permițând astfel obținerea de magneți cu cupl coercitiv ridicat;
- măsoară și riscul de deteriorare a proprietăților magnetice globale la sinterizare (sau presinterizare).

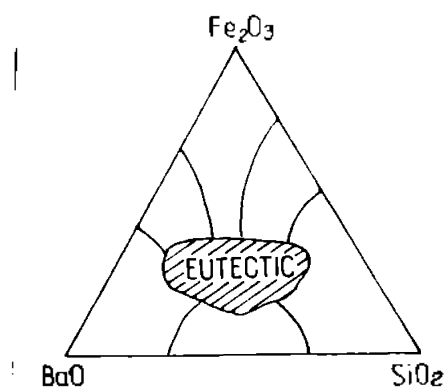


Fig. 11.16
Faze în sistemul ternar $BaO-Fe_2O_3(SiO_2) - SiO_2$

B_2O_3 se introduce la pregătirea materialelor prime pentru ferite, deci înainte presinterizării) iar SiO_2 la operația de presare (deci înainte sinterizării).

Cercetările au vizat și combinația a unor adăuguri stabilind că amestecul de anhidridă borică B_2O_3 și oxid de plumb PbO , adăugat în proporție de 1,5-5 % sau 1,5 % adăugat la presare (deci în vederea sinterizării), asigură valori ridicate ale parametrilor mag-

Sistemul $BaO-nFe_2O_3 - pSiO_2$ este dificil de investigat în scopul unor precizări privind acțiunea SiO_2 dat fiind:

- numărul mare de compoziții binari $Ba-Fe_2O_3$;
- polimorfismul unor ferite de bariu,
- varierea sau scăderea temperaturii eutectice ($995^{\circ}C$) necesită studii laborioase în faza lichidă.

Elementul introdus în procesul de fabricare a magneților ceramici a celor trei tipuri de adăuguri discutate, Si_2O_3 ; B_2O_3 ; SiO_2 este foarte important. Astfel Si_2O_3 sau

netiei $B_{70}H_{30}$ și $(BH)_{max}$ pentru magnetul permanent [160,132]

Lucrări mai recente se ocupă de efectele aditivante ale amestecului de oxid boric H_3BO_3 și SiO_2 . Cercarea în utilizarea la nivel industrial, este tînă și totodată ridică costul global al magnetului [82]

S-a studiat parametrul de proces la fabricarea feritelor dure pentru 1% H_3BO_3 și SiO_2 aditivi introduși la amestecul materialelor primare sau la sinterare după presinterizare. S-a constatat că introducerea acidului boric la sinterare, iar a dioxidului de siliciu la amestecul materiilor prime au ca efect creșterea proprietăților globale B_r și H_c și respectiv a densității sinterizatului.

Adăugarea de oxid fosforic în proporție de 0,1-3% sau de fosfați alcalini are ca efect creșterea lui B_r și H_c datorită introducerii ionilor de fosfat PO_4^{3-} . [194,75]

De asemenea introducerea de fosfat de amoniu în procente de 0,05-2% după presinterizare mărește caracteristicile mecanice ale magnetului și previne formarea pe suprafața piesei a unui strat de fază de bariu la rectificare. [194]

Se observă din cele prezentate că influența adocaurilor sinterizare asupra formării hexaferitei de bariu și caracteristicii sinterare și de asemenea asupra procesului de sinterizare este complexă și cu efecte considerabile asupra procesului de producție a magnetilor ceramici permanenți.

11.2.2.4. Parametrii tratamentului de presinterizare

Formarea hexaferitei are loc prin reacția moniferitei cu Fe_2O_3 și este influențată între alți factori analizați în paragrafele precedente și de cele trei transformări de polimorfism α , β și δ ale moniferitei [75].

Caracterul care caracterizează mecanismul de formare a hexaferitei este energia aparentă de activare egală cu 43Kcal/mol [54]

Valoarea relativ scăzută arată că transportul de masă în sistemul hexaferitei este facilitat în stadiul inițial al procesului de difuzie superficială iar apoi de difuzia de reacție în sistemul solid homogen caracterizat prin defecte punctiforme și prin asociații de defecte.

Parametrul operației de presinterizare este gradul de feritizare care caracterizează cantitatea de hexaferită formată la o anumită temperatură și timp de presinterizare.

Parametrii tehnologici temperatură și timp, pot fi optimizați folosind diverse adocauri ușor realizabile care să formeze faze cotelice la temperaturi joase.

Hexaferita de bariu fiind destinată magnetilor ceramici, care sînt anizotropi, necesită aplicarea unui tratament de presinterizare mai intens, temperaturile fiind cuprinse între 1200-1350°C în scopul creşterii granulelor astfel încît la răcire să se poată obţine particule monocromenice necesare pentru realizarea anizotropiei magnetului. Temperatura şi timpul de presinterizare influenţează considerabil structura din punctul de vedere al compoziţiei şi distribuţiei ei de faze şi implicit caracteristicile magnetice.

În figura 11.19 este prezentată influenţa temperaturii de presinterizare şi a raportului stoichiometric asupra cantităţii de hexaferită care în finalul tratamentului coexistă cu hexaferita de bariu. În ceea ce priveşte repartiţia celor două faze, la temperaturi sub 1300°C hexaferita se aglomerează între grăunţii de hexaferită iar la peste 1300°C hexaferita apare sub formă de incluzuni în hexaferită [75]. Temperatura de presinterizare afectează şi dimensiunea medie a cristalelor, acestea prezentînd o doză mică relativ proporţională odată cu temperatura iar de la 1300°C creşterea se manifestă intens fig. 11.20.

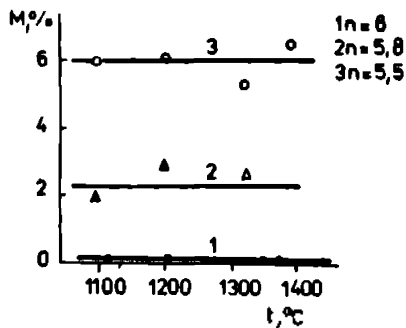


Fig. 11.19
Influenţa temperaturii de presinterizare şi a factorului n asupra cantităţii de hexaferită de bariu rezonantă

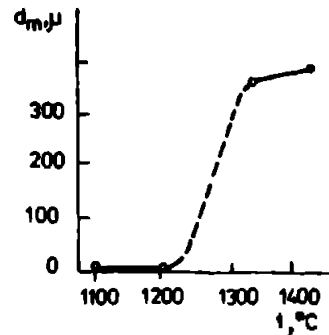


Fig. 11.20
Dimensiunile medii ale cristalelor de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ funcţie de temperatura de presinterizare

Durata (timpul) de presinterizare are de asemenea influenţe notabile. În fig. 11.21 este prezentată dependenţa magnetizării specifice la saturare funcţie de durata de presinterizare iar în figura 11.22 dependenţa parametrilor şi volumului celulei elementare de hexaferită de bariu de timpul de presinterizare.

Din cele prezentate rezultă că în funcţie de modul în care este condusă operaţia de presinterizare depind caracteristicile de compoziţie, structurale şi magnetice ale hexaferitei de bariu.

La presinterizare pe lângă gradul de feritizare se mai asigură densitatea, mărimea grăunților și caracteristicile magnetice intrin-

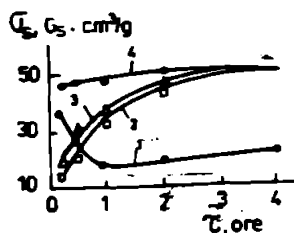


Fig. 11.21
Dependența magnetizării specifice de saturație a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ de timpul de presinterizare

seci ale materialului magnetic.

11.2.3. Operația de măcinare

În această operație se pornește de la granulele de hexaferită obținută la presinterizare și se desfășoară în două etape:

- desintegrarea în cadrul căreia granulele cu diametrul de circa 1 μm se sfărâmă sub forță de pulbere cu granulăția de (20-250) μm
- măcinarea, în cadrul căreia pulbera desintegrată se aduce la granulăție fină de (1-3) μm .

În marea prezintă o importanță deosebită prin modul în care acționează asupra caracteristicilor fizico-chimice ale pulberii de ferită.

Există mai multe procedee de măcinare dar în metalurgia pulberilor pentru magneți se aplică cu precădere măcinarea uscată discontinuă sau continuă dat fiind faptul că numai în acest fel se poate asigura gradul de finete mare a pulberii de hexaferită.

O deosebită importanță în studiul măcinării o are influența timpului de măcinare, asupra caracteristicilor fizico-chimice și morfologice ale pulberii determinând: forța granulelor; dimensiunea medie a granulelor; dispersia granulometrică; purtata chimică; deordinea rețiculară; proprietățile magnetice ale granulelor de pulbere [70,193,30]

Dimensiunea medie a granulelor, d_n , are o importanță deosebită datorită influenței directe asupra valorilor de câmp coercitiv intrinsec j_c . [125,180]

În figura 11.23 este schematizată interdependența $H_c - f(d_n)$ iar în figura 11.24 variația câmpului coercitiv intrinsec funcție de dimensiunile reale ale granulelor de pulbere de hexaferită de bază.

[193,180]

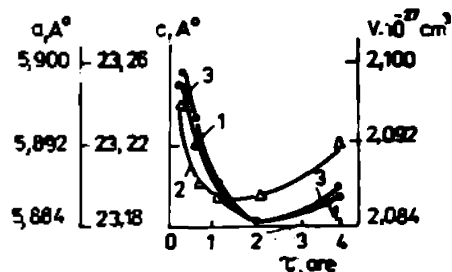


Fig. 11.22
Dependența parametrilor celulei elementare a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ de timpul de presinterizare

Constatam existența unui interval optic dimensional $d_3 = d_2$ din punctul de vedere al evoluției favorabile a lui jH_c . Acesta este

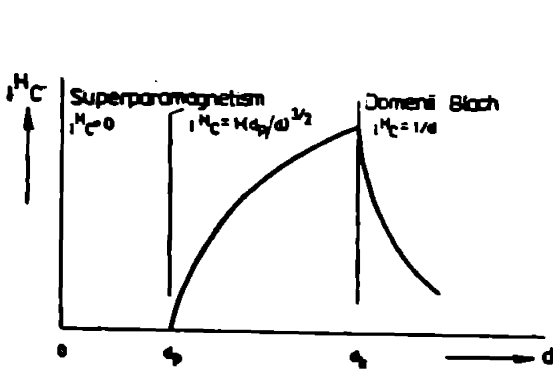


Fig. 1.23

Funcție de dimensiunea granulelor pentru $BaFe_{12}O_{19}$

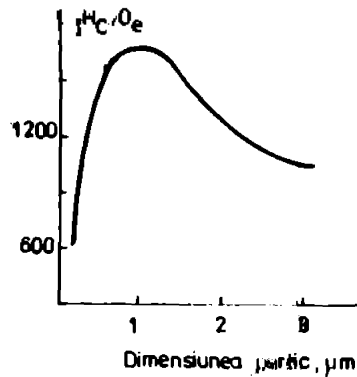


Fig. 1.24

Funcție de dimensiunea granulelor pentru $BaFe_{12}O_{19}$

area unizător variază de condițiile magnetice care pentru hexaferita de bariu se înscrie în intervalele (1,5-2,5) μm [30, 193]

La dimensiuni mai mici, diametrul particulelor scade sub limita inferioară (d_1) când materialul devine superparamagnetic cu $jH_c = 0$, iar pentru $d > d_2$ din cauza dimensiunilor particulelor sunt mai mari sau rinzând mai multe domeni, magnetizarea la saturatie scade din cauza existenței porților Bloch. Prin urmare timpul de măcinare trebuie să fie astfel stabilit încât din punct de vedere dimensional particulele de pulbere să fie în acest interval [193]

În figura 1.25 este redată variația dimensiunii particulelor funcție de timpul de măcinare iar în figura 1.26 variația unor parametri magnetici corelați cu cea a dimensiunii granulelor de pulbere funcție de timpul de măcinare. [54]

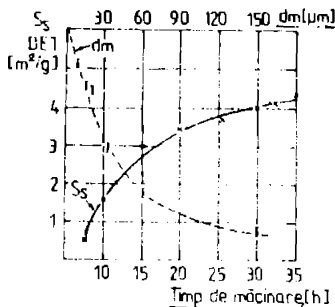


Fig. 1.25

Dimensiunile granulelor de pulbere de $BaFe_{12}O_{19}$ funcție de timpul de măcinare

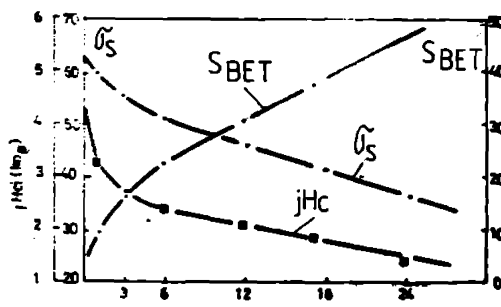


Fig. 1.26

Variația unor parametri ai pulberii de $BaFe_{12}O_{19}$ funcție de timpul de măcinare

Timpul de măcinare influențează considerabil unii parametri magnetici ai pulberii datorită: [70,193,30,83,84]

- impurificării chimice a pulberii ;
- introducerii de defecte la nivelul rețelei cristaline a hexaferitei,

- formarea de particule superparamagnetice .

Magnetizarea la saturație de $63 \text{ Oer}^3/\text{g}$ pentru granulele de ferită înainte de măcinare scade la $35,2 \text{ Oer}^3/\text{g}$ după 24 h de măcinare [70] . Se constată că în pulberea măcinată se detectează impurități sub formă de Ba liber ca 3 % iar la nivelul rețelei cristaline microdeformații de ordinul a $3 \times 10^{-3} \%$. [70,30]

Impurificarea pulberii de hexaferită rezultată la măcinare se datorește descompunerii parțiale a hexaferitei în BaSO_3 , Fe_2O_3 și Ba datorită mediului uscat și a acțiunii de sclipire violentă cu corpurile de măcinat. [70]

Totodată prezența oxidului feric se datorește și coroziunii bi-lor folosite la măcinare

Prezența bareiului liber figura 11.27 și a celorlalte impurități crește odată cu creșterea timpului de măcinare. Din cantitatea totală de 22,6 % cu sit scade 0_3 după măcinare numai o parte se datorește impurificării chimice a pulberii de hexaferită, iar altă parte se datorește introducerii unor anumite defecte în rețeaua cristalină a hexaferitei de bariu. [56]

Mullikoph și Grienke studiază evoluția suprafeței specifice (care determină granulația) funcție de timpul de măcinare figura 11.28 (figura 11.29 porțiune din fig. 11.28) [193]

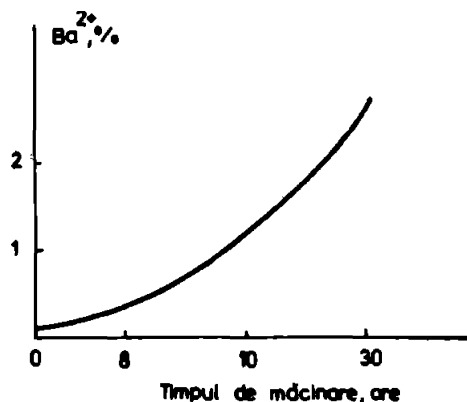


Fig. 11.27
Creșterea concentrației de bariu „liber” cu timpul de măcinare

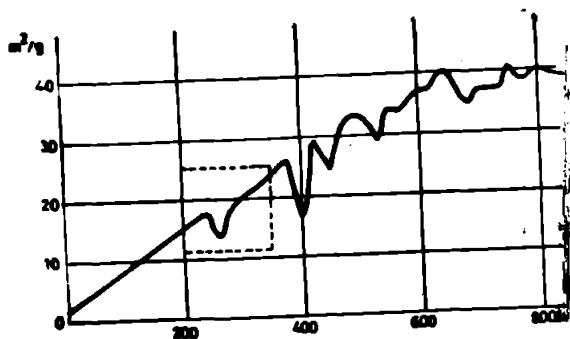


Fig. 11.28
Evoluția suprafeței specifice a pulberii BaFe_{12}

Se constată că apar câteva anomalii în ceea ce privește evoluția suprafeței specifice S_{BET} la valorile de $17 \text{ m}^2/\text{g}$ și respectiv $27 \text{ m}^2/\text{g}$.

Scăderile valorice se datoresc faptului că, în timp, o parte din energia de măcinare se acumulează la nivelul rețelei determinând creșterea ale microdeformațiilor medii așa cum se poate vedea și în figura II.3). Referitor la acest aspect după unii autori el poate fi ameliorat printr-o recăutare a pulberii de hexaferită la temperatura de 950°C timp de 2 ore fiind magnetizarea la saturație crește de la $55,2 \text{ Gcm}^3/\text{g}$ la $40,7 \text{ Gcm}^3/\text{g}$ [70]

Prezența particulelor superparamagnetice are ca efect reducerea considerabilă a remanenței, raportul σ_r/σ_s modificându-se de la 0,52 pentru starea recăcinată la 0,31 pentru pulbera măcinată simultan cu schimbarea alurei curbei de demagnetizare figura II.3).

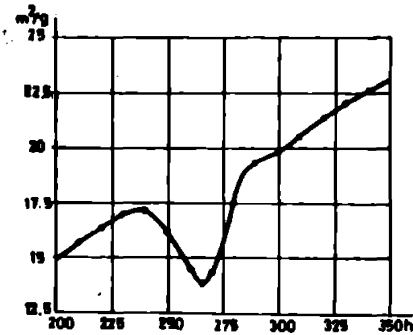


Fig. II.29
Secțiune mărită din fig. II.28

• măcinare
• după 2 ore de calcinare

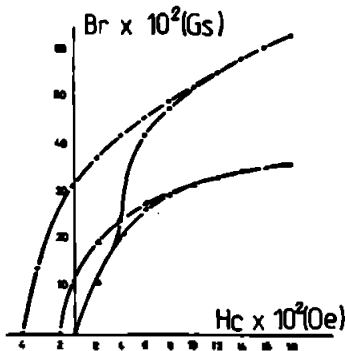


Fig. II.31
Curba de magnetizare pentru starea recăcinată și măcinată

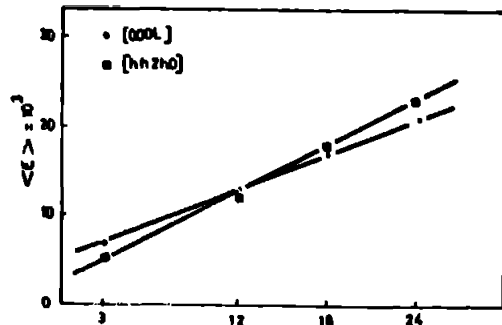


Fig. II.3
Microdeformații în rețeaua cristalină a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ introduse la măcinare

Din cele relatate rezultă importanța operației de măcinare în special prin implicățiile timpului de calcinare asupra parametrilor fizico-chimici și tehnologici ai pulberii de hexaferită de bariu pentru magnetii ceramici permanenți.

II.2.4. Operația de formare prin presare

Rate operația tehnologică prin care se asigură forma și dimensiunile magnetului. Particularitatea presării în tehnologie magnetii ceramici permanenți, comparativ cu me-

toatăde presare din metalurgia pulberilor, constă în faptul că în cadrul acestei operații se realizează și orientarea granulelor de pulbere de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ obținându-se în final magnetul anizotrop

[178, 176, 79, 58, 51, 181, 191, 64, 37]

În funcție de gradul de orientare, anizotropia mai mare sau mai mică depinde asupra valorii energiei magnetice maxime $(BH)_{\text{max}}$ care este de dorit a fi cât mai ridicată.

În vederea orientării forța de presare se aplică asupra unei suspensii de 60-80% pulbere de hexaferită în lichid, care este de obicei apa. concomitent cu forța de presare asupra suspensiei demanță „șlam” acționează și un câmp magnetic exterior care după unii autori este de dorit a se aplica brusc la valoarea de 11000 Oe iar după alții se recomandă să crească progresiv cu creșterea forței de presare de la 300 la 11000 Oe [178, 176]

Considerând o granulă de ferită cu posibilitatea de rotație liberă sub acțiunea câmpului magnetic, aceasta se va orienta cu axa preferențială de magnetizare (axa „c”) după acest câmp, figura 11.32.

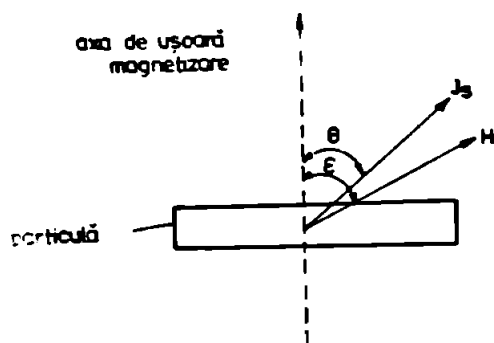


Fig. 11.32

Rotirea particulei de hexaferită în câmp magnetic

- nulă pentru $\theta = 0$ sau 180° . La valori mari ale câmpului magnetic unele particule se rotesc corespunzător unui $\theta = 45^\circ$. Aceasta sugerează că valoarea câmpului extern trebuie să fie

$$H = 2 K/J = 11000 \text{ Oe}$$

Creșterea intensității câmpului peste această valoare nu determină o îmbunătățire măsurabilă a orientării deci putem spune că din punct de vedere tehnologic nu putem spera la îmbunătățiri prin creșterea intensității câmpului de orientare.

o altă problemă specifică presării în metalurgia pulberilor o constituie compactizarea caracterizată prin densitatea aparentă

În cazul unui magnet mai mare de particule textura care rezultă corespunde aproximativ stării magnetice a unui monocristal, cuplul de aliniere exercitat asupra magnetizării J_s devine:

$$M = K \sin 2\theta \quad (11.4)$$

(K - constanta de anizotropie magnetocristalină).

Valoarea absolută a cuplului devine:

- maximă pentru $\theta = 45^\circ$ sau 135° ;

În cazul magnetelor permanenți problema prezintă particularități în sensul că urmărindu-se a se atinge valori cât mai ridicate de inducție și câmp coercitiv, limitele operației de presare corelate cu cele din operația de sinterizare ne obligă la un compromis.

Inducția remanentă este dependentă de densificarea materialului:

$$B_r = 4\pi\sigma_s \rho \quad (11.6)$$

unde:

- ρ densitatea aparentă a materialului, g/cm^3 ;
- σ_s magnetizarea specifică de saturație, $Gscm^3/g$.

Densitatea la raza X a hexaferitei de bariu este de $5,3 g/cm^3$ iar densitatea la sinterizare nu depășește $4,5-4,9 g/cm^3$ deci pentru produsul sinterizat inducția este mai mică. Densitatea aparentă a produsului sinterizat mai mică decât a materialului compact este explicabilă prin prezența porozităților rezultate în procesul de compactizare prin presare. Cu toate că la sinterizare o parte din pori se închid problema nu poate fi rezolvată prin intensificarea regimului termic în scopul creșterii polioristaletelor de hexaferită deoarece aceasta duce la scăderea puternică a valorilor câmpului coercitiv. [64]

Prin urmare este necesar să se îmbunătățească procedeul de presare în scopul optimizării densității la erod a materialului pentru a obține valori de inducție ridicată simultan cu valori mari ale câmpului coercitiv. În acest sens s-au făcut studii privind influența presiunii asupra câmpului coercitiv a hexaferitei de bariu figura 11.33; 11.34; 11.35 iar studii mai recente [64] se ocupă de problema compresibilității pulberilor de ferită. În tehnologia curentă piesele

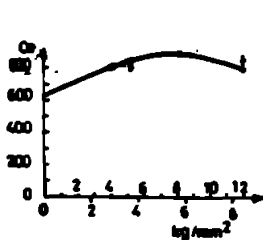


Fig. 11.33
Influența presiunii
statice asupra câmpului
coercitiv al pulberii de $BaFe_{12}O_{19}$

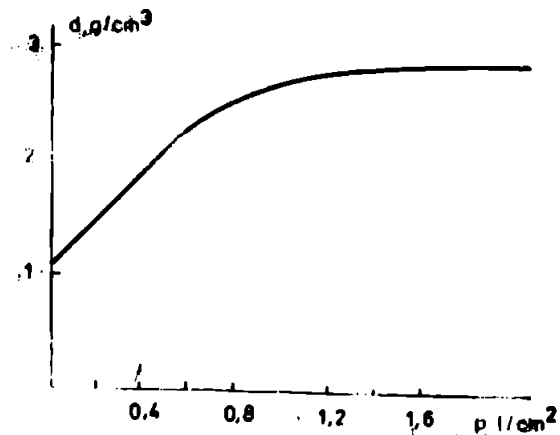


Fig. 11.34
Densitatea aparentă funcție de
presiunea de presare

sunt supuse presării non axiale ceea ce aduce dezavantajul compactizării neuniforme pe înălțimea semifabricatului. În lucrările [152, 149]

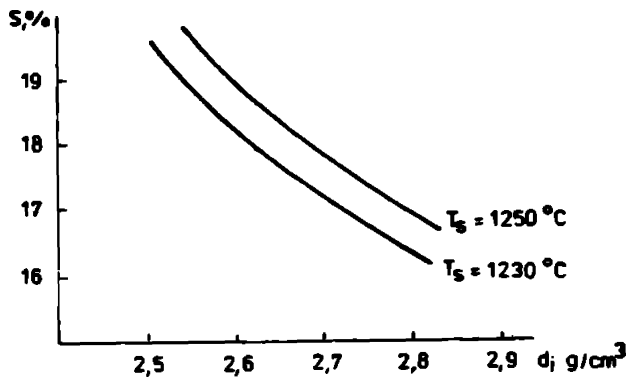


Fig. 11.35

Contrația funcție de densitatea aparentă

se subliniază influența presării hidrostatice ale magnetilor realizați în prealabil prin metoda obișnuită de presare, forța de presare hidrostatică atingează 20 tf/cm^2 .

Procedul aduce avantajul în ceea ce privește corectarea compactizării ceea ce mărește timpul și

temperatura în operația ulterioară sinterizarea dar este foarte costisitor datorită utilajelor complexe și a productivității mici.

O serie de cercetători au studiat presarea la cald metodelor în care simultan se realizează și sinterizarea [183, 135, 17]

și această metodă este dezavantajată prin utilajele deosebit de complexe și scumpe pe care le necesită.

Datele lucrărilor citate subliniază rolul deosebit al presării în tehnologia de fabricație a magnetilor ceramici permanenți prin implicațiile pe care le are în operația ulterioară, sinterizarea și coroborat cu procesul de sinterizare asupra parametrilor mecanici și magnetici ai produsului final.

11.2.5. Sinterizarea

Operația de sinterizare aplicată semifabricatului crud are o importanță deosebită deoarece în cadrul ei au loc procese complexe de difuzie asigurându-se în final caracteristicile structurale și mecanice necesare utilizării magnetului.

Principali parametri ai operației sînt: temperatura de sinterizare; timpul de sinterizare, amîi avînd influență directă asupra caracteristicilor magnetice finale: inducția remanentă, timpul coercitiv, energia magnetică înregistrată în unitatea de volum.

Numeroase lucrări [174, 171, 63, 81, 7, 139, 184, 9] analizează influența temperaturii de sinterizare asupra caracteristicilor magnetice și ajung la concluzia că temperaturile optime de lucru trebuie să se situeze în intervalul $(1100-1350)^\circ\text{C}$, figura 11.36.

Timpul de sinterizare este cel de-al doilea parametru care în

Atrînea interdependență cu temperatura influențează caracteristicile magnetilor, în fig.II.37 fiind ilustrat acest aspect.

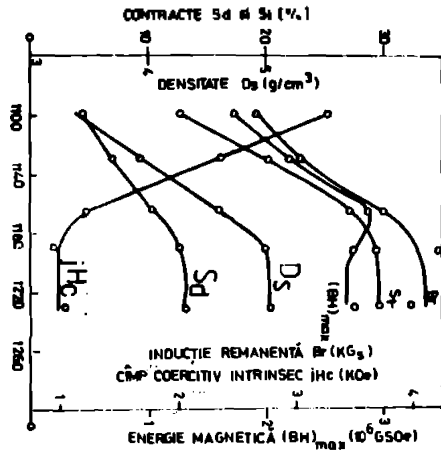


Fig.II.36
Influența temperaturii de sinterizare asupra unor caracteristici ale magnetilor din ferite dure

În afara celor doi parametri de tratament termic de sinterizare temperatură și timp, unii autori au acordat atenție și influenței mediului de sinterizare. Astfel în lucrările se fac observații asupra procesului care se desfășoară la sinterizarea magnetilor în mediu oxidant. Se constată că atmosfera de sinterizare influențează parametri magnetici și densitatea produsului funcție de presiunea de oxigen din cuptor.

Din datele prezentate rezultă importanța operației de sinterizare în tehnologia de fabricare a magnetilor, din punctul de vedere al influenței asupra caracteristicilor magnetice, respectiv a posibilităților de reglare a acestora funcție de regimul termic adoptat.

II.3. Considerații finale asupra problemelor de cercetare în industria magnetilor ceramici

Avînd în vedere problemele tratate în paragrafele anterioare, rezultă următoarele concluzii:

- în domeniul materialelor magnetice oxidice spectrul de cercetare este foarte extins dar, cu toate acestea, cercetările au fost orientate aproape în exclusivitate asupra problemelor privind sinteza feritelor de tipul M(hexaferitele). Explicația este furnizată de faptul că, dintre toate categoriile de compuși oxidici din sistemul $\text{MeO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, identificați încă din perioada anilor 1950-1960, feritele de tipul M oferă condițiile cele mai avantajoase de sinteză la

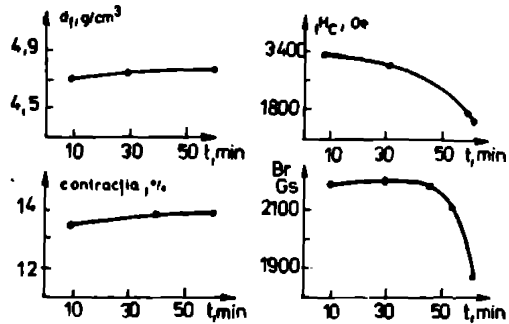


Fig.II.37
Influența timpului de sinterizare asupra parametrilor magnetilor ceramici

nivel industrial. Deasemenea cercetările s-au derulat în perioada în care nu se punea problema consumului de materiale de tipul Ni sau Co astfel încât acolo unde hexaferitele nu corespundeau din punctul de vedere al caracteristicilor magnetice puteau fi înlocuite cu aliaje metalice feromagnetice.

În prezent, date fiind condițiile economice și energetice care impun reducerea consumului de materiale deficitare și scumpe și a consumului energetic este normal să se aprofundeze materialele magnetice oxidice care prin proprietățile lor, superioare hexaferitelor, să lărgescă spectrul de utilizare a magneților ceramici.

Un astfel de material poate deveni și ferita de bariu tip V cu condiția rezolvării problemelor de sinteză în ceea ce privește reducerea temperaturii în tratamentul termic de feritizare ;

- în privința datelor referitoare la operațiile tehnologice de fabricare a magneților ceramici, literatura de specialitate este destul de săracă, fiind abordate problemele din tehnologia ceramicilor cu particularizările de rigoare din domeniul magneților. Aceasta în special datorită secretului care se păstrează în domeniul tehnologiei astfel că-n multe cazuri producătorii renunță la brevetarea noutăților pentru a le putea exploata la maximum.

Ca atare sînt previzibile îmbunătățiri tehnologice prin introducerea unor noi elemente cum ar fi lichidele speciale pentru amănare și presare anizotropă precum și filtrele metalice în operația de presare.

CAPITOLUL AL III-LEA

CONTRIBUTII LA STUDIUL PROCESULUI DE SINTEZA A FERITELOR DE BARIU TIP W

III.1. Caracterizarea feritei tip W

Intrucît pînă în prezent toți producătorii de magneți ceramici permanenți au adoptat ca materiale de fabricație feritale de tipul M (de Ba sau Sr), pentru a susține introducerea în practica magnetilor a unui nou tip de material acesta trebuie să intre în competiție cu hexaferitele. În acest context noul material trebuie să prezinte caracteristici magnetice superioare în condiții tehnologice de fabricație cel puțin la fel de bune ca cele de fabricație a hexaferitelor.

Ferita de bariu de tip W are caracteristici superioare hexaferitei din punctul de vedere al valorilor magnetizării la saturație respectiv a produsului de energie magnetică specifică $(BH)_{max}$. Dar condițiile de fabricație implică un impediment serios în adoptarea lui ca material curent în tehnologia magnetilor ceramici.

Cercetările cuprinse în acest capitol vizează posibilitățile de intervenție în scopul ameliorării condițiilor termice de sinteză a acestei ferite.

III.1.1. Caracteristicile magnetice ale feritei de bariu de tip W

Caracteristicile fizice ale feritei W comparativ cu celelalte două ferite M și S care prin solubilizare o formează sînt prezentate în tabelul III.1. [46]

Tabelul III.1

Unele caracteristici fizice ale feritelor de Ba?W, M și S

TIPUL COMPUSULUI	T_b (to OK)	0(K)			20(°C)			K_1 (erg/cm ³)	$M_H \times 10^4$ (Oe)	d (g/cm ³)	T_c
		V_G (gauss) (cm/g)	M_s (gauss)	$4\pi M_s$ (gauss)	σ_{90} (gauss) (cm/g)	M_s (gauss)	$4\pi M_s$ (gauss)				
M=BaFe ₁₂ O ₁₉	20	100	528	6632	72	380	4775	$3,3 \times 10^{-6}$	17	5,28	450
W=BaFe ₁₀ O ₁₇	28	98	523	6565	78	416	5220	$3,4 \times 10^{-6}$	19	5,35	455
S=FeO-Fe ₂ O ₃	4	98	510	6400	92	480	6000	10×10^{-6}	—	5,24	585

Se observă că la temperatura ambiantă, ferita W are magnetizarea la saturatie cu c.e.a. 10 % mai mare comparativ cu cea de tipul M. Intrusa energie magnetica specifică $(BH)_{max}$ este proporțională cu patratul magnetizării, aceasta poate ajunge cu c.e.a. 20 % mai mare în cazul magnetilor ceramici fabricați din ferita tip W comparativ cu cei din hexaferită.

În tabelul III.2 sînt trecute valorile principalelor parametri magnetici ai magnetilor ceramici realizați din cele două tipuri de materiale magnetice. Constatăm superioritatea magnetilor ceramici fabricați din ferita W din punctul de vedere al industriei remanentă Br și în special în ceea ce privește valorile produsului de energie magnetica specifică $(BH)_{max}$.

Tabelul III.2

Parametrii magnetilor fabricați din feritele W și M

Parametri magnetici	B_r ($\times 10^3 G_s$)	H_c ($\times 10^3 O_e$)	$(BH)_{max}$ ($\times 10^6 G_s O_e$)
FB-M $BaFe_{12}O_{19}$	3,5-4,2	1,8-2,5	3,2-3,4
FB-W $BaFe_{18}O_{27}$	1,5-4,7	1,5-2,1	3,7-4,3

ceramici fabricați din ferita W din punctul de vedere al industriei remanentă Br și în special în ceea ce privește valorile produsului de energie magnetica specifică $(BH)_{max}$.

III.1.2. Compoziția chimică și sinteza feritei W

compoziției chimice în sistemul ternar $BaO-FeO-Fe_2O_3$, a cărui diagramă este prezentată în fig.III.1.

Ferita de bariu de tipul W este definită din punctul de vedere al compoziției chimice în sistemul ternar $BaO-FeO-Fe_2O_3$, a cărui diagramă este prezentată în fig.III.1. Expresia generală a acestei ferite este: $BaFe_{18}O_{27}$ iar în detaliu: $BaFe_2^2+Fe_{16}^{3+}O_{27}$, din care rezultă că în compoziția ei se găsesc și ioni ferosi.

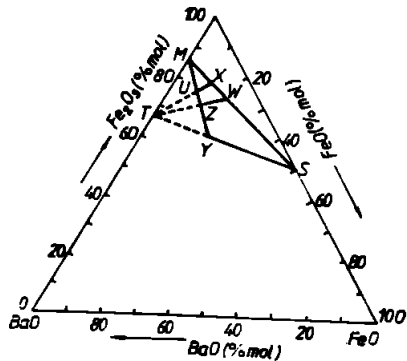


Fig.III.1
Diagrama sistemului ternar $BaO-FeO-Fe_2O_3$ tită Fe_3O_4 putem scrie :



relație foarte importantă pentru deducerea mecanismului de sinteză a feritei W.

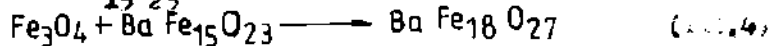
De fapt ferita W este un compus pe bază de soluție solidă complexă rezultată prin solubilizarea altor două soluții solide M și S, situate pe axele diagramei ternare. Formulele celor două soluții solide fiind: $M = BaFe_{12}O_{19}$ și $S = 2FeO \cdot 2Fe_2O_3$, și avînd în vedere relația de solubilizare : $M + S = W$ (III.1) se poate scrie :



cu țînînd seama că de fapt $2FeO \cdot 2Fe_2O_3$ reprezintă doi moli de magnetit

$$(III.3)$$

Analizând sistemul binar $BaO-Fe_2O_3$, cu diagrama de echilibru din fig. III.2, constatăm că ferita de tip W este prezentată sub forma unei faze stabilă în intervalul termic (1495-1531) $^{\circ}C$ și că se comportă conform unui compus incongruent. Conform aceleiași diagrame de echilibru, ferita se formează la temperatura ridicată, 1495 $^{\circ}C$ și concentrație de 10 moli BaO prin reacția dintre magnetita și ferita de tipul $xBaFe_{15}O_{23}$:



Având în vedere și relațiile (III.3) și (III.4) se impune ca pentru lămurirea mecanismului prin care are loc formarea feritei de tip W la încălzirea amestecului stoichiometric de materiale inițiale (BaO și $\alpha-Fe_2O_3$) să se stabilească natura fazelor care participă succesiv la formarea feritei în cursul reacțiilor în fază solidă.

Nai trebuie precizat faptul că, conform datelor din literatura de specialitate, prezența feritei W este posibilă și la temperaturi inferioare celei din diagrama de echilibrare, funcție de mediul în care se practică încălzirea amestecului reactanților. Astfel în condiții de vid înaintat ferita W se semnaleză și la temperaturi inferioare lui 1500 $^{\circ}C$, fig. III.3. [141]

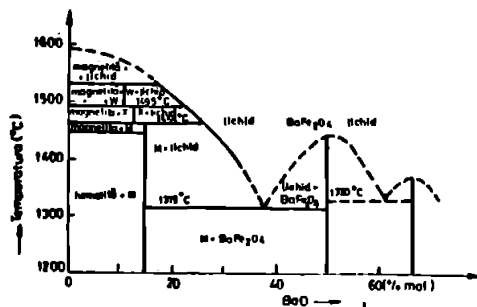


Fig. III.2
Diagrama de echilibru a
sistemului $BaO-Fe_2O_3$

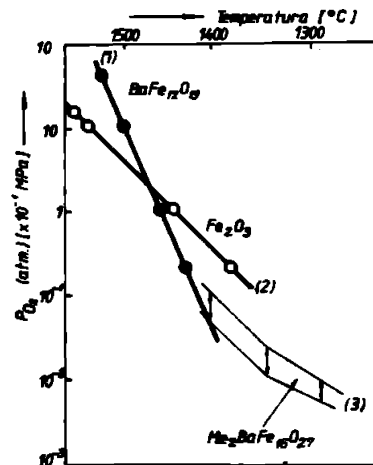


Fig. III.3
Diagrama Temperatura - P_{O_2}
pentru sistemul $BaO-Fe_2O_3$

Comparativ cu ferita de tipul X, utilizată curent în producția de magneti ceramici și care conform diagramei din fig. III.2 este stabilă la temperatura ambiantă, ferita W nu se găsește în aceeași situație. Deoarece analizăm transformările care se produc la ridicarea din domeniul termic de stabilitate a acestui compus, fig. III.4, cons-

tatăm că se ajunge în final la două faze stabile la temperatura ambiantă hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) și ferita de tip M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Instabilitatea la temperatura ambiantă a feritei W este determinată în bună măsură de faptul că având în compoziție ioni Fe^{2+} aceștia nu sunt stabili decât

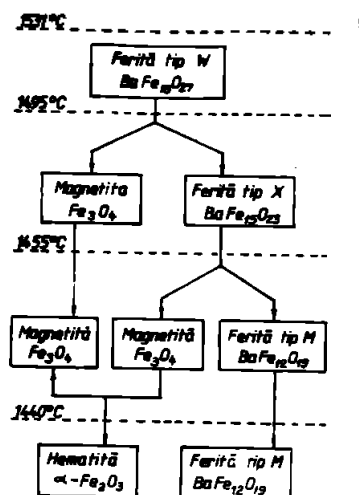


Fig. 111.4
Transformările la răcoirea din domeniul termic de stabilitate a feritei W

în bună măsură de faptul că având în compoziție ioni Fe^{2+} aceștia nu sunt stabili decât până la temperatura de 570°C după care se oxidează la Fe^{3+} . Prin urmare ferita de tip W este o fază în afara de echilibru la temperatura ambiantă ceea ce ne spune că pentru a o obține în final la această temperatură se impun operații speciale de răcire cum ar fi de exemplu răcirea bruscă în apă. De altfel Loetgering [103] propune un procedeu de obținere a magnetitilor din ferita W schematizat în fig. 111.5. Constatăm că în cadrul operațiilor de elaborare a materialului se acordă atenție mai multor factori astfel: fracția „f” de ioni Fe^{2+} trebuie să corespundă valorilor $f = (0,0-7,2)\%$ pentru a evita formarea altor faze cu magnetizarea la saturare sau încă cum ar fi Fe_3O_4 , feritele X sau Y; materialul se stabilizează la temperatura ambiantă prin răcoirea rapidă (în H_2O) de la temperatura de încălzire; condițiile de încălzire sînt energice ($t = 1450^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ ore) iar mediul de încălzire corespunde unei presiuni scăzute în oxigen ($0,02-1,03$) atm. [9, 102, 103, 104]

Principala deficiență a procedurii constă în faptul că temperatura de încălzire și sinteză a materialului este foarte ridicată. Experiența concretă în practica industrială la I. Ferite Urziceni a arătat că la asemenea temperaturi intervine un mare inconvenient și anume faptul că materialul (ferite) interacționează cu cuplurile din căptușeala refractară a cuptorului modificându-și compoziția și implicit proprietățile. De asemenea căptușeala refractară se deteriorează imediat, pe suprafața ei rămînînd resturi de topitură provenite de la fazele eutectice ce se formează prin impurificarea feritei. De asemenea se pun probleme de consum energetic și de productivitate, știut fiind faptul că la temperaturi ridicate consumul energetic și de timp

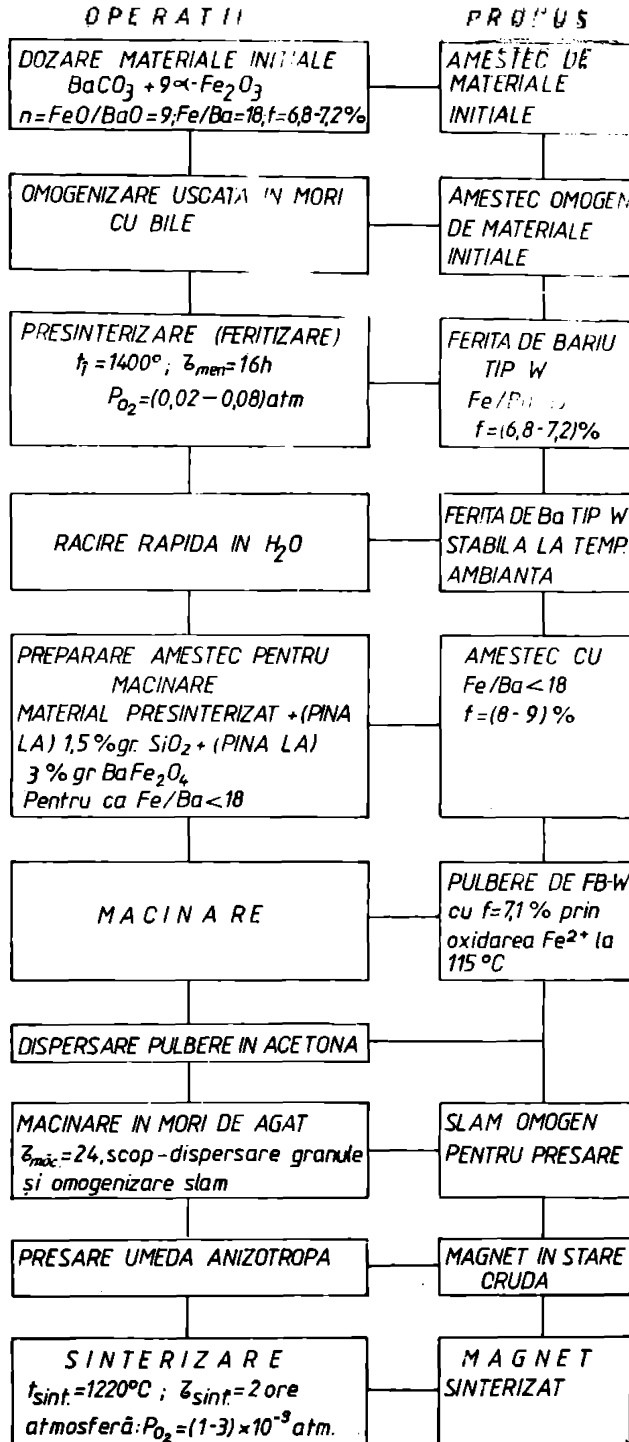


Fig. III.5
Schema procedurii de elaborare a magnetilor ceramici din ferita W propusa de Lotgering

este mult mai mare pentru a ridica temperatura cu 100°C comparativ cu temperaturile mai joase.

În concluzie se impune ca pentru a oferi posibilitatea de abordare a feritei W la nivel industrial, pentru fabricarea magnetilor ceramici permanenți, sînt necesare investigații în vederea reducerii temperaturii de sinteză a materialului la valori cât mai scăzute posibil. În acest scop este necesară analiza cineticii de reacție în faza solidă pornind de la amestecul omogen de materiale inițiale și mai departe sînt necesare investigații privind factorii de proces care facilitează scăderea valorilor termice de sinteză a feritei.

Dat fiind faptul că studiul este fundamentat pe procesele care intervin la sinteza prin reacție în stare solidă pornind de la amestecul omogen de material inițial se impun câteva precizări referitoare la întințitatea acestor procese.

III.2. Considerații asupra proceselor de sinteză a ceramicelor prin reacții în fază solidă

Elaborarea feritelor prin calcinarea pînă la sinterizare a amestecurilor omogene de oxizi mari, de oxizi și carbonați, de oxizi și alte săruri, constituie metoda cea mai des utilizată în practica industrială.

În cadrul unui astfel de procedeu au loc reacții în stare solidă pornind de la amestecul omogen de materiale inițiale care pot fi în raport stoechiometric sau nu, funcție de cerințele de compoziție a produsului final.

Abilitatea crescută a particulelor constituente ale solidelor la ridicarea temperaturii constituie premisa pentru transformările în stare solidă conform unei relații corespunzătoare ecuației lui Arrhenius :

$$n = n_0 \exp(-E_A/RT) \quad (III.4)$$

unde : n - numărul particulelor care și-au părăsit locul în edificiul cristalin inițial sau au format compus chimic; n_0 - factor de structură independent de temperatură; E_A - energia de activare raportată la un mol de substanță.

În cazul reacțiilor în fază solidă viteza transformării depinde pe lângă temperatură și de o serie de alți factori cum sînt [21]

- nivelul de defecte ale rețelelor reactanților. S-a dovedit că dezordinea din rețea permite migrările de particule (atomi sau ioni) prin cristal de la și spre locul unde se petrece reacția. Deci procesele de difuzie sînt favorizate de creșterea densității de defecte.

Din acest motiv în practica feritelor, unde temperaturile de lucru sînt ridicate (peste 1000°C) se recomandă utilizarea oxizilor de

fier obținuti prin procese de calcinare, ei avind o densitate de defecte mai mare comparativ cu aceiași oxizi dar obținuti prin alte procedee.

De asemenea în ciclul tehnologic de elaborare a ceramicelor prin metoda pirometalurgică se practică și procedee numite de activare prin care se introduc cantități suplimentare de defecte. În rețea și deci din punct de vedere termodinamic crește conținutul de entalpie liberă ceea ce duce la accelerarea reacțiilor în stare solidă. În lucrarea [21] este descris un procedeu de activare mecanică la formarea feritei de Mn:

- transformările polimorfe pot determina o variație bruscă a vitezei de reacție, fenomen cunoscut sub numele de efect Medvill ;

- formarea unor oxizi „ în statu nascenti ” ca urmare a descompunerii parțiale a unor reactanți accelerează de asemenea reacțiile în fază solidă. S-a arătat la sinteza hexaferitei de Ba că odată cu formarea unor noi cantități de BaO prin descompunerea $BaCO_3$, reacții de formare a hexaferitei se desfășoară mult mai repede și se desfășoară la temperatură mai joasă ;

- compoziția granulometrică a pulberilor de reactanți poate afecta viteza cu care se desfășoară reacțiile în fază solidă într-o anumită etapă prin faptul că determină numărul și mărirea suprafețelor de contact dintre granulele de reactanți. Aceasta are importanță mai ales în stadiul inițial al reacției, fiind odată cu creșterea numărului de suprafețe de contact vor exista mai multe interfețe de difuzie. Mai târziu după formarea stratului de produs nou propagarea reacției depinde de viteza de difuzie a atomilor partenerilor de reacție prin acesta, fig. III.6.

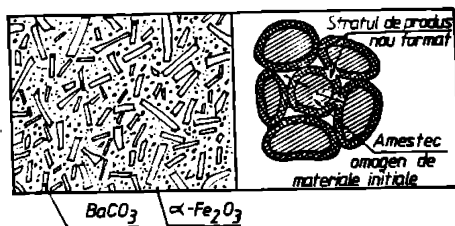


Fig. III.6

Amestecul omogen de reactanți și stratul de produs nou format

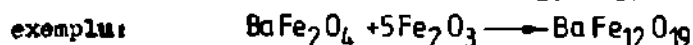
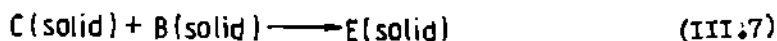
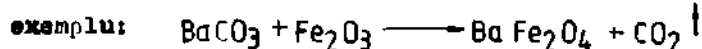
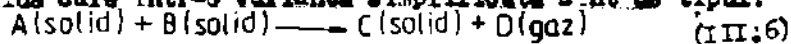
- presiunea are și ea importanță în ansamblul proceselor de formare a ceramicelor prin reacție în stare solidă. Influența presiunii poate prezenta două aspecte: în procesul de compactizare a amestecului de pulberi ale reactanților și respectiv ea parametru atunci când reacția are loc direct sub ac-

țiunea presiunii (presare la cald).

Presiunea specifică de compactizare a pulberilor determină suprafață mai mare sau mai mică dintre particule cu efecte asupra cineticii acestora. Dacă însăși reacția se desfășoară sub presiune, în baza principiului lui Le Chatelier poate fi modificat însuși echilibrul reacției ;

- mineralizatorii reprezintă adăosuri de maximum câteva procente de substanțe în amestecul reactanților care pot avea implicații diverse: măresc viteza reacției în diferite etape, formează soluții solide sau faze eutectice favorizând apariția mai devreme a unei mici cantități de fază lichidă în prezența căreia difuzia are loc mai ușor, acționează asupra procesului de formare a centrelor de cristalizare, a vitezei de cristalizare etc.

În procesele de pirosinteză a feritelor dure intervin reacții în fază solidă care într-o variantă simplificată sînt de tipul:



Produsul de reacție, care este ferita, îi sînt impuse anumite particularități: formarea unei structuri cristaline eît mai uniformă, cu cristale mari cu eît mai puține defecte, cu un volum eît mai redus de pori interiori și cu porozitatea exterioară mică și uniform repartizată. În ansamblu calitatea produsului de feritizare este determinat de calitatea reactanților (puritate eît mai mare și granulație eît mai fină în special în cazul oxizilor) și de parametrii tratamentului termic: temperatură de sinteză (feritizare) palier de încălzire, viteză de încălzire și răcire, atmosferă din cuptor. [11,166]

Intrucît formarea feritelor are loc prin procese foarte complexe cinetica și mecanismul reacțiilor de pirosinteză nu sînt eîmplut elucidate din următoarele motive: [11]

- reacțiile decurg într-un interval larg de timp permițînd astfel atît interferența factorilor intrinseci care determină mecanismul și cinetica reacțiilor, eît și imixtiunea unor influențe exterioare, mai mult sau mai puțin controlabile ;

- în cadrul cercetărilor intervin un număr mare de parametri „subiectivi” cum sînt: calitatea materialelor inițiale, condițiile de lucru determinate de specificul aparatului de lucru etc, acțiunea influențează reacția de pirosinteză și din acest motiv datele experi-

mentale diferă mult după diferiți autori .

Date fiind particularitățile procesului pirometalurgic de elaborare a feritelor, reacțiile în fază solidă specifice acestui proces pot fi abordate din trei puncte de vedere: [11,166]

- tratarea „fenomenologică” - urmărește determinarea mecanismului atomistic și deducerea ecuațiilor cinetice ale principalelor faze ale reacției;

- tratarea „compozițională” - se încearcă obținerea unor rezultate prin analogie ;

- tratarea „aplicativă” - se urmărește perfecționarea tehnologiei.

În cadrul lucrării sînt tratate reacțiile în fază solidă la formarea feritei W din toate cele trei puncte de vedere cu un accent deosebit privind tratarea aplicativă, scopul cercetărilor fiind acela de a reduce temperatura de încălzire pentru sinteza acestei ferite.

III.3. Metode de investigare

Urmărirea reacțiilor în fază solidă nu poate fi efectuată cu ajutorul unei singure metode de analiză în special datorită complexității fenomenelor care au loc: decompuneri chimice, reacții între faze, reacții în limite de fază, difuzie de ioni, cristalizare, creșterea secundară a particulelor etc.

Din acest motiv pe parcursul cercetării s-au folosit mai multe metode de investigare: analiza chimică, termică diferențială, röntgenografică, microscopie (optică, electronică) și măsurători magnetice.

Vom insista asupra metodelor de investigare prin analiza termică diferențială întrucît ea ocupă un loc important în procedura experimentală a acestui capitol.

Analiza termică este una dintre metodele fizico-chimice de cel mai mare interes pentru urmărirea reacțiilor în fază solidă și în consecință a constituit metoda de bază pentru investigarea procesului de pirosinteză a Fe-W.

În termenul general de „analiză termică” sînt cuprinse de fapt mai multe metode [182,23] :

- analiza termică diferențială D.T.A., constituie un procedeu perfecționat de studiu a transformărilor de fază în cursul încălzirii sau răcirii uniforme a unei substanțe solide. Cu ajutorul acestei metode se pot pune în evidență toate transformările fizico-chimice discontinue care au loc în limite restrinse de temperatură (decompuneri termice, transformări polimerice, reacții cu formarea unor

noi compuși etc). Intrunit toate aceste procese se produc cu absorbție sau degajare de energie(căldură) aceste modificări sînt puse în evidență pe curba D.T.A. În fig.III.7 este schematizată o curbă D.T.A ideală pe care se identifică două transformări una endotermă cealaltă exotermă ;

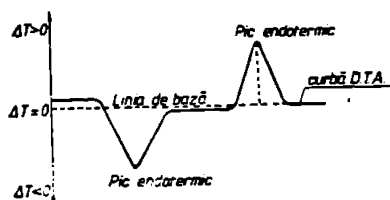


Fig. III.7
Curbă D.T.A.

De asemenea se poate realiza și expresia grafică a derivatelor funcției de schimbare a greutății în raport cu temperatura :

- analiza dilatometrică T.D. corespunde trasării curbei de dilatare termică a unei probe;
- analiza dilatometrică diferențială - D.T.D reprezintă derivata funcției de temperatură a funcției T.D.

Notările D.T.A; T.G; D.T.G sînt cele admise în nomenclatura standardizată a I.C.T.A. ;

În prezent există aparate ce poartă denumirea de derivatograf care pot trasa simultan curbile T.G. D.T.G, D.T.A.

III.4: Alegerea și caracterizarea materialelor inițiale

La alegerea materialelor inițiale destinate experimentărilor s-au avut în vedere următoarele premise:

- materialele să fie produse în țară, la nivel industrial și să facă parte din grupa materialelor utilizate curent în fabricarea feritelor. În acest context oxidul α - Fe_2O_3 și respectiv carbonatul $BaCO_3$ corespund unor norme interne curente în nomenclatura întreprinderii de Ferite Urziceni ;

- materialele să aibă puritate tehnică(și nu spectrală) intrucît caracterul cercetării este în primul rînd aplicativ;

- materialele s-au selectat din sorturi corespunzătoare variabilelor urmărite în cadrul cercetării iar din celelalte puncte de vedere conținutul și natura impurităților și gradul de cristalinitate s-a căutat să fie minime pentru a nu interveni ca variabile aleatoare în rezultatele cercetărilor.

Se impune de asemenea precizarea că operația de tratament ter-

nis la care este supus amestecul omogen de materiale inițiale în vederea sintezei feritelor este denumită diferit în terminologia curentă și anume: calcinare, presinterizare sau feritizare. Considerând ca cel mai adecvat termenul de feritizare acesta se va folosi în cadrul lucrării.

Tabelul III.3 cuprinde materialele pentru care s-a optat în cercetare precum și principalele elemente de compoziție necesare pentru calculul amestecurilor ce urmează a fi supuse operației de feritizare.

Tabelul III.3
Materiale inițiale alese pentru cercetare

Nr. probă	Material	N. I. IFU	Puritate [%]		150 _h [%]	S _{BET} (m ² /g)
			Conținut	Determinat		
1	α -Fe ₂ O ₃	7848-78	97-98,5	99,67	0,34	2,63
2	γ -Fe ₂ O ₃			99,29	0,23	5,40
3	α -Fe ₂ O ₃			99,37	0,36	7,33
4	α -Fe ₂ O ₃			99,25	0,32	11,28
5	α -Fe ₂ O ₃			99,37	0,28	19,92
6	α -FeOOH	-	-	86,27	1,04	11,45
7	Fe ₃ O ₄	-	-	97,28	-	0,83
8	BaCO ₃	5470-74	mn98,5	97,27 BaO = 76,61	-	0,41

După cum se observă tabelul mai cuprinde și date privind suprafața specifică a pulberilor (S_{BET}) corespunzătoare diferitelor sorturi de oxizi aceasta fiind una dintre variabilele luate în studiu.

III.4.1. Compoziția chimică a materialelor inițiale

Puritatea oxizilor de fier este unul dintre parametri importanți care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă și parametrii materialului final.

În scopul asigurării unei intervenții nesemnificative din acest punct de vedere în cadrul cercetărilor s-au selecționat oxizi din loturi care la analiza chimică au prezentat o compoziție foarte apropiată din punct de vedere calitativ și cantitativ.

În afara conținutului în α -Fe₂O₃ ceea ce reprezintă de fapt puritatea materialului, mai este necesar să se cunoască și conținutul în impurități: oxizi ai metalelor alcaline, oxizi ai elementelor alcalino-pământoase, dioxid de Si, oxizi trivalenți, alți oxizi tranziționali, sulfatați, substanțe insolubile în HCl, substanțe solubile în H₂O și pierderi la calcinare.

Determinările s-au făcut conform STAS 8137-68 și prin spectroscopie atomică de masă pe un spectrofotometru tip A.A.S. - 1.

Rezultatele cercetărilor pentru substanțele utilizate sînt trecute în tabelul III.4 iar pentru oxizii de fier s-au dat comparativ și datele corespunzătoare unui oxid tradițional pentru ferite dure oxidul Bayer BH 1640.

Tabelul III.4
Compoziția pulberilor de materiale inițiale

COMPONENTE [%]	FeCO ₃	C O M P U S I A I F I E R U L U I						Bayer 1640
		1	2	3	4	5	6	
Fe ₂ O ₃	0,05	99,02	99,55	99,37	99,35	99,37	99,42	97,5 - 97,9
BaO	70,61	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	0,03	—	—	—	—	—	0,06	0,95 - 1,05
Al ₂ O ₃	0,06	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,060	0,02 - 0,05
MnO	0,02	0,09	0,10	0,11	0,12	0,10	0,15	0,06 - 0,08
CaO	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,017	0,19	0,01 - 0,03
MgO	0,06	0,006	0,003	0,004	0,008	0,009	0,012	0,005 - 0,01
K ₂ O	0,07	0,006	0,008	0,004	0,004	0,008	0,01	0,001 - 0,005
Ni ₂ O	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,01 - 0,03
SiO ₂	—	0,21	0,26	0,36	0,32	0,35	0,04	0,10 - 0,20
Rest de combustibil după calcinație	22,74	0,016	0,008	0,002	0,008	0,008	0,17	0,2 - 0,5
Sensibil la oxid	—	—	—	—	—	—	0,22	—

III.4.2. Caracterizarea morfologică a pulberilor

Morfologia pulberilor este definită de: finețea, distribuția granulometrică, forma și dimensiunea granulelor de pulbere.

Finețea pulberilor este determinată de suprafața specifică a acestora și s-a determinat prin metoda BET cu un aparat tip SORPTO-ATIC-CARLO-ERBA 1300, prin absorbția azotului la temperatura azotului lichid.

Intrucît acest parametru caracterizează în general finețea pulberii s-a luat și determinarea distribuției granulometrice ceea ce s-a realizat pe un fotosedimentometru.

Forma și dimensiunile medii ale granulelor (lungimea și grosimea) s-au determinat pe electronmicrofotografii realizate la microscopul electronic prin transmisie BS-200 probele fiind obținute prin înghețarea pulberii în rășină epoxidică.

Pentru determinarea dimensiunilor medii s-au măsurat cîte 100 de granule din fiecare sort de pulbere și s-a făcut media măsurătorilor, s-a mai determinat densitatea țesutului conform STAS 1033-74 cu un aparat cu cilindru gradat tip ENGELSMAN-JATINE. Această determinare s-a luat pentru a avea posibilitatea de-a face o corelare cu va-

lorilor contractiilor care intervin în tratamentul de feritizare. În fig. III.3 sînt sintetizate rezultatele analizei granulometrice în cazul compuşilor fierului iar anexa III.1 cuprinde distribuția granulometrică corespunzătoare oxidului nr.3.

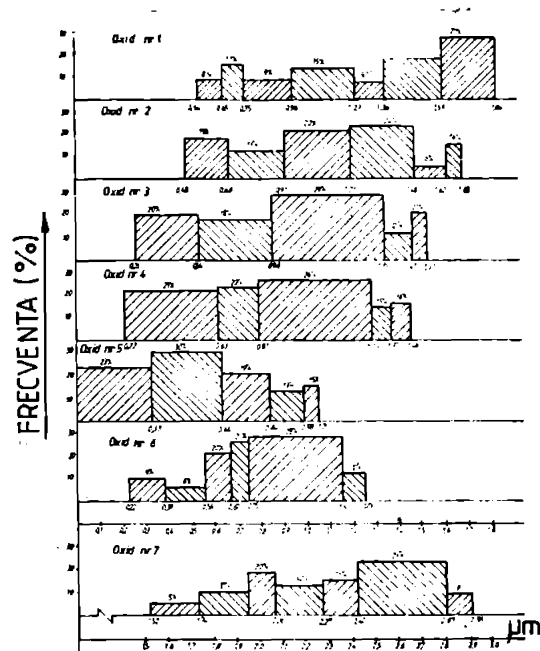


Fig. III.8
Distribuția granulometrică a oxizilor $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$

În fig. III.9 - III.15 sînt prezentate electromicrofotografiile pulberilor de compoziții ale fierului și respectiv carbonatul de bariu.

În tabelul III.5 sînt înscrise datele morfologice ale materialelor inițiale ce urmează să facă obiectul investigațiilor.

Tabelul III.5

Caracteristicile morfologice ale pulberilor de materiale inițiale

Nr proba	S BET (m ² /g)	Dimensiuni medii ale granulelor		Intervalul cu frecvența cea mai mare de distribuție (μm)	Forma granulelor	Densitate fazată g/cm ³
		Lung. (μm)	Gros. (μm)			
1	2,56	1,72	0,38	1,39 - 1,84	alungita	1,56
2	5,60	1,23	0,79	1,21 - 1,48	alungita	1,62
3	7,33	1,14	0,21	0,86 - 1,35	alungita	1,35
4	11,40	0,89	0,18	0,61 - 1,29	alungita	1,12
5	20,24	0,56	0,1	0,33 - 0,64	alungita	1,03
6	11,45	0,98	0,08	0,75 - 1,16	aciculara	0,98
7	0,83	2,53	0,49	2,42 - 2,81	plăchete rotunde	2,36
8	0,45	2,86	0,51	2,68 - 2,93	plăchete	2,85



Fig.III.9 TEM(30.000x)
Microfotografia oxidului nr.1



Fig.III.10 TEM(30.000x)
Microfotografia oxidului nr.2

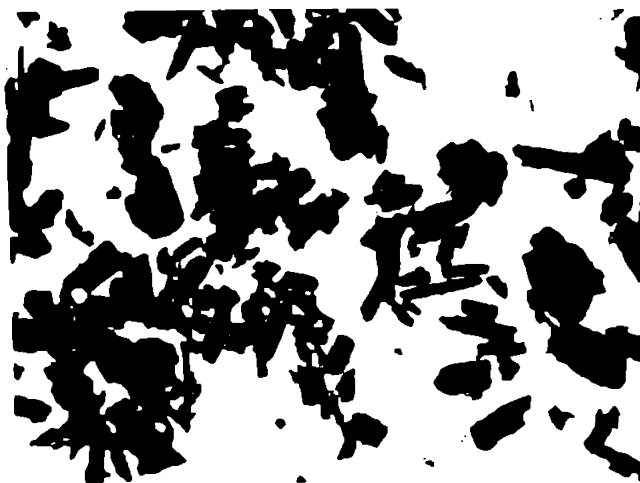


Fig.III.11 TEM(30.000x)
Microfotografia oxidului nr.3



Fig.III.12. TEM(30.000x)
Microfotografia oxidului nr.4



Fig.III.13. TEM(30.000x)
Microfotografia oxidului nr.5



Fig.III.14. TEM(30.000x)
Microfotografia magnetitei

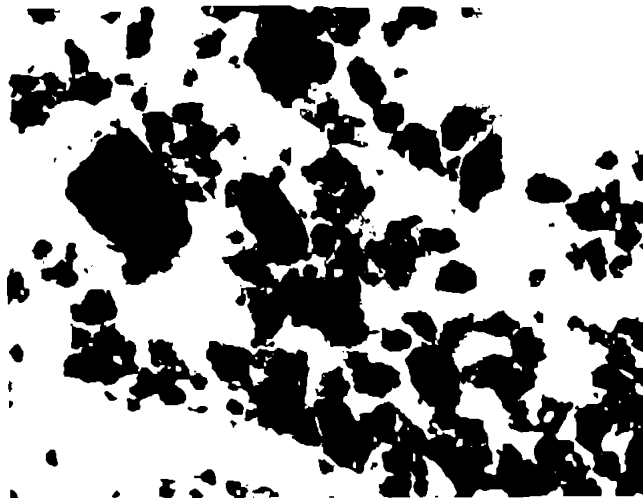


Fig. III.15. TEM (30.000x)

Microfotografia carbonatului de bariu

III.4.3. Cristalinitatea materialelor inițiale

Materialele inițiale sub formă de pulberi au fost supuse difracției de raze X. S-a folosit metoda DEBYE-SCHERRER efectuată pe un difractometru DRON-U 1 cu sursă IRIG în următoarele condiții: radiație $\text{CuK}\alpha$, radiație filtrată β cu filtru cu fluorescență cu convertor sau cristal curbat, tensiunea de accelerare 30 KV, curent 20 mA, viteza goniometrului $3^\circ/\text{min}$, precizie de poziționare $0,05^\circ$, timp de expunere 2 sec. La înregistrator s-a lucrat cu sensibilitatea de 50 mV, viteza mării 100 mm/h.

În anexele III.2 - III.5 sînt cuprinse рентgenogramele corespunzătoare unui oxid $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (n=3) și respectiv pentru goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetită și BaCO_3 pentru a putea face referințe comparative anexele III.6 și III.7 cuprind рентgenogramele unui oxid $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ etalon (proveniență I. Ferite Urziceni) și respectiv a unui oxid etalon Fe_3O_4 .

În cazul oxidilor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristalinitatea s-a determinat pe baza raportului i/i_0 ale maximele de difracție, valori determinate prin raportarea intensității relative a fiecărui maxim la intensitatea relativă a maximului cel mai intens (i_0) aparținînd oxidului.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul III.6

Tabelul III.6
Cristalinitatea oxizilor α -Fe₂O₃

2 θ	d_{hkl} (Å)	OXIZI					
		ETALON	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4	Nr 5
		I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
24,31	3,66	25	22	21	23	24	23
33,30	2,69	100	89	92	87	89	90
36,97	2,51	50	47	43	49	45	45
41,02	2,20	30	21	27	23	24	23

III.4.4. Analiza termică diferențială a materialelor inițiale
Trasarea curbelor termodiferențiale pentru fiecare material în parte este necesară în vederea cunoașterii transformărilor care se produc la diferite temperaturi în aceste materiale și în același timp trebuie lămurită natura transformărilor. În acest context trebuie subliniat că în cazul a două materiale de același tip pot interveni diferențe în special în ceea ce privește temperaturile la care se produc aceleași transformări, motivele fiind multiple: finețea granulelor, starea suprafeței granulelor, conținutul de impurități, cristalinitatea etc.

Cunoașterea alorei și valorilor termice particulare pe curbele termodiferențiale corespunzătoare materialelor inițiale este importantă și prin prisma faptului că ele se pot regăsi parțial sau total atunci când se studiază prin același procedeu amestecul de materiale.

În acest caz trebuie avut în vedere că regăsirea unor maxime sau minime corespunzătoare uneia sau ambelor substanțe din amestec pe curbele termice diferențiale ale amestecului se poate datora pe de-o parte faptului că fenomenele (transformările) corespunzătoare lor sînt determinate pentru derularea reacțiilor în fază solidă iar pe de altă parte faptului că omogenizarea s-a făcut defectuos astfel încît reacțiile în fază solidă nu se pot derula corespunzător și deci modificările corespunzătoare lor sînt estompate devenind evidente transformările suferite numai de materialele inițiale.

Intrusit în cadrul cercetărilor privind sinteza feritei W un loc important îl ocupă analiza termogravimetrică s-a acordat o atenție deosebită comportării substanțelor inițiale atât la încălzire cât și la răcire.

Toate cercetările termogravimetrice s-au efectuat pe un derivatograph tip M.O.W. cu parametrii de lucru: temperatura de încălzire 1500°C , viteza de încălzire $7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sensibilitatea D.T.A. = $1/13$, sensibilitatea D.T.G. = $1/15$, sensibilitatea T.G. = 300 .

Pentru cercetări s-au folosit probe confecționate special pentru derivatograf conform schiței din fig. III.16

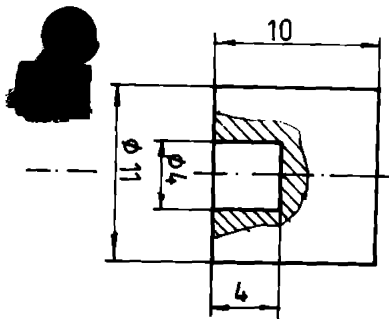


Fig. III.16
Probă pentru analiza termogravimetrică

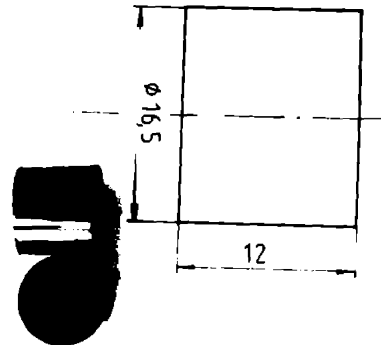


Fig. III.17
Probă pentru studiul proceselor de la încălzire

De asemenea pentru studiul unor procese care au loc la încălzire (transformări, contracții etc) s-au folosit probe conform fig. III.17.

Astfel de probe au fost utilizate după trasarea derivatogramei și stabilirea intervalului termic în care are loc transformarea. Spre exemplu dacă pe curba D.T.A. este semnalat un pic endoterm sau exoterm ca-n schema din fig. III.7 atunci pentru lămurirea naturii transformării se vor prepara probe ca cele din fig. III.17 care vor fi încălzite fiecare diferit; o probă se încălzește la temperatura de început a maximumului, a doua probă se încălzește la temperatura corespunzătoare maximumului iar cea de-a treia se încălzește la temperatura corespunzătoare sfârșitului maximumului. După atingerea temperaturii de încălzire probele se răcesc brusc în apă pentru a împiedica orice altă transformare după care sînt supuse diferitelor analize de obicei roentgenografice. Pentru a avea un control ferm asupra temperaturii și atmosferei de încălzire, avînd în vedere că de foarte multe ori intervalul de temperatură al unui maxim pe curba D.T.A. este mic s-a folosit o instalație BALZERS cu sistem de control a temperaturii cu precizie de $(0,1)^{\circ}\text{C}$. Mai este necesară precizarea că atunci cînd nu s-au făcut studii în care să intervină ca variabilă forța specifică de presare ocaz-

ta a fost de $1,5 \text{ tf/cm}^2$ atât pentru probele din fig. III.16 cât și pentru cele din fig. III.17.

III.4.4.1. Analiza termogravimetrică a oxizilor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Pentru analiza termogravimetrică a oxizilor de tip hematită s-au trasat curbele termogravimetrice (T, TG, DTG și DTA) la încălzire pînă la temperatura de 1500°C și de la această temperatură s-au trasat curbele la răcire controlată (viteza de răcire a fost aceeași cu cea de la încălzire $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$), pentru toate cele 5 sorturi de oxizi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Anexa III.8 cuprinde curbele termogravimetrice trasate la încălzirea oxidului nr.3 iar anexa III.9 cuprinde curbele termogravimetrice la răcire în cazul aceleiași probe.

În tabelul III.7 sînt sintetizate datele transformărilor semnificate pe curbele de încălzire respectiv de răcire corespunzătoare celor 5 sortimente de oxizi.

Tabelul III.7
Parametrii transformărilor la încălzirea și
răcirea oxizilor

PROBĂ OXIZI	OPERATIA DE ÎNCĂLZIRE						OPERATIA DE RĂCIRE					
	VALORI TERMICE PE CURBA DTA ($^\circ\text{C}$)			G_{initial}	VARIATIA GREUT PE CURBA TG (mg)		VALORI TERMICE PE CURBA DTA ($^\circ\text{C}$)			G_{initial}	VARIATIA GREUT PE CURBA TG (mg)	
	BAZA TRANSF	MAXIM TRANSE	SFIRȘIT TRANSF		ΔG calculat (mg)	ΔG determi- nat (mg)	BAZA TRANSF	MAXIM TRANSE	SFIRȘIT TRANSF		ΔG calculat (mg)	ΔG determi- nat (mg)
				(mg)						(mg)		
1	1409	1436	1449	63	0,021	0,017	1259	1205	1189	62,98	0,0217	0,020
2	1271	1393	1412	52	0,0173	0,016	1305	1279	1275	51,98	0,0179	0,0175
3	1359	1384	1395	59	0,0197	0,0187	1317	1281	1273	58,98	0,0207	0,0199
4	1371	1392	1407	54	0,018	0,0172	1289	1238	1212	53,98	0,0186	0,0181
5	1402	1425	1437	71	0,0237	0,0225	1246	1180	1162	70,98	0,0245	0,0244

În continuare se vor explicita transformările în cazul oxidului nr.3, pentru toate celelalte probe ele avînd aceeași semnificație cu diferența că parametrii termici se situează la valori diferite.

La încălzirea probei se identifică pe curba D.T.A două transformări ansele de natură endotermă.

Prima transformare corespunde maximului de la temperatura de 510°C reprezentând o dublă tranziție de fază magnetică corespunzătoare punctului Curie și respectiv punctului Neel. Potrivit datelor din literatura de specialitate, hematita are o comportare particulară la încălzirea respectiv răciră în câmp magnetic. Conform datelor din fig. III.13 constatăm prin analiză termogravimetrică că

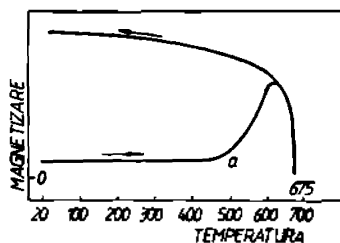


Fig. III.13

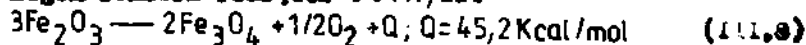
Evoluția magnetizării la încălzirea și răciră hematitei în câmp magnetic

cea dinaintea încălzirii. Procesul fiind însoțit de modificări de entalpie el este pus în evidență corespunzător pe curbele DTA

Pentru a nu mai reveni asupra problemei, la răciră se constată pe curba D.T.A un maxim tot endoterm la temperatura de 600°C . El este atribuit aceluiași fenomen de dublă tranziție de fază magnetică. Intrușit transformarea nu este semnificativă din punctul de vedere al scopului urmărit, sinteza feritei de bariu W, nu se vor mai face referiri la ea chiar dacă maximele se semnalează pe curbele trasate pentru anastecul oxigen de materiale inițiale.

Cea de-a doua transformare corespunzătoare maximului endoterm situat pe curbele D.T.A la 1314°C este mult mai important, el situându-se în apropierea domeniului termic de stabilitate a feritei conform diagramei de echilibru din fig. III.2.

Această transformare trebuie să corespundă disocierii hematitei care, conform diagramei de echilibru Fe-O₂, fig. III.19 apare sub forma unui compus incongruent ce se descompune la 1457°C în magnetită și oxigen conform reacției: [14], [22]



Reacția este endotermă intrușit prin pierdere de oxigen sub forma de gaz are loc micșorarea entropiei probei.

Disocierea termică a hematitei este evidențiată și pe curbele

la încălzirea hematitei într-un câmp magnetic are loc o creștere ușoară a magnetizării cu temperatura, trecând printr-un maxim la c.a. 600°C după care [14] scade brusc anulându-se la 675°C . La răciră magnetizarea crește brusc de la 675°C și după aceea din ea în ea mai lent ajungând la temperatura ambiantă la o valoare mai mare comparativ cu

formării liniile de difracție specifice hematitei sînt evidente iar la sfîrșitul transformării predomină liniile specifice magnetitei.

Se impune constatarea că, în cazul probei înălțată la 1395°C , cu toate că se identifică linii de difracție specifice magnetitei, intensitatea acestora este foarte slabă comparativ cu proba etalon din anexa III.4.

Explicația poate fi pusă pe seama faptului că, în conformitate cu datele din literatură de specialitate, în momentul imediat următor unei transformări termice a unei substanțe (dissociere, transformare polimerică etc) produsul rezultat în urma transformării se găsește în stare amorfă și el cristalizează fie la creșterea temperaturii dacă se practică încălzirea continuă, fie după o perioadă de timp dacă se practică încălzirea izotermă.

Pentru verificare s-a extrapolat intervalul termic de investigație între $(1300-1500)^{\circ}\text{C}$, probele fiind încălzite la temperaturi crescătoare cu cite 50°C . Rezultatele investigațiilor roentgenografice în această situație sînt prezentate în fig. III.21. Constatăm că intra-

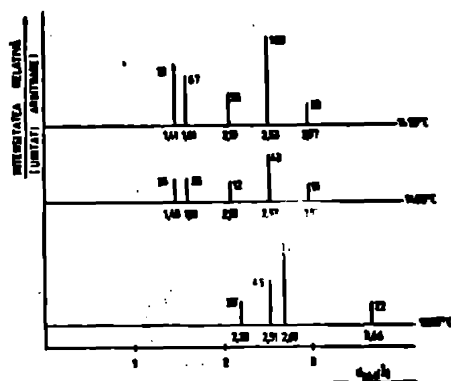


Fig. III.21
Intensitatea relativă a maximelor de difracție corespunzătoare probelor încălzite în intervalul $(1300-1500)^{\circ}\text{C}$

devăr la 1400°C intensitățile relative ale maximelor de difracție corespunzătoare magnetitei sînt mult mai slabe comparativ cu cele de la 1450°C , acestea situându-se la un nivel similar cu cele corespunzătoare probei etalon, ceea ce confirmă că de la temperatura de formare a magnetitei prin dissocierea hematitei, prin creșterea temperaturii are loc procesul de cristalizare a

acesteia. Referitor la diferențele dintre cele 5 sorturi de oxizi $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ în ceea ce privește intervalele termice corespunzătoare dissocierii hematitei, în fig. III.22 și în graficul din fig. III.23 sînt sintetizate datele din tabelul III.7.

Constatăm că temperaturile cele mai scăzute de dissociere corespund probelor nr. 2, 3 și 4 în timp ce probelor nr. 1 și respectiv nr. 5 le corespund temperaturi mai ridicate. Intrușit factorul de selecție a sorturilor a fost finetea pulberilor marcată prin suprafața specifică, expli-

sarea diferențelor termice în ceea ce privește temperatura de descompunere a hematitei corespunzătoare celor 5 probe trebuie adu-
tă prin prisma acestui parametru. Atunci când are loc o descompunere

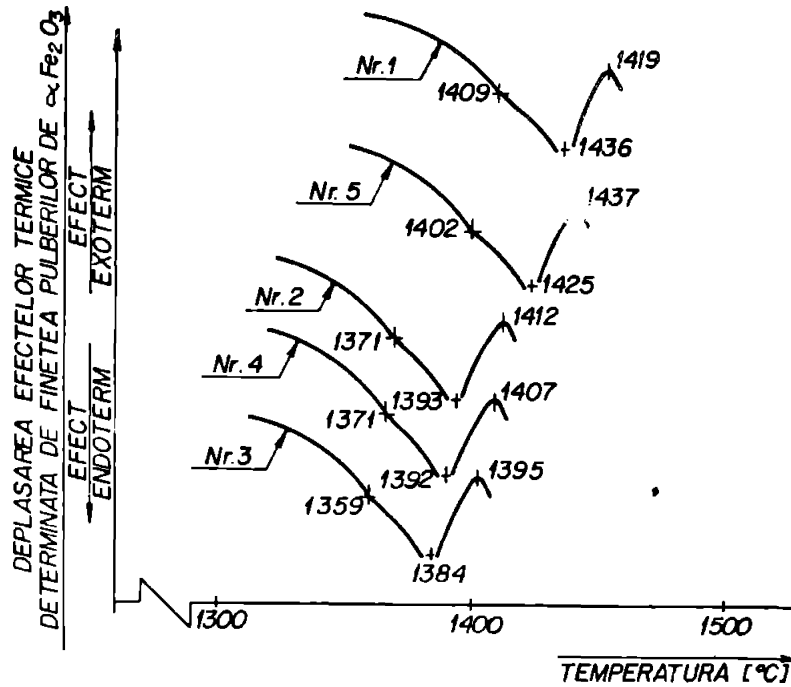


Fig. III.22
Curbele D.T.A. ale oxizilor în intervalul
termic de disociere a hematitei

termică aceasta se produce mai repede sau mai încet în funcție

de volumul de substanță care urmează să sufere transformare. Dacă se pornește încălzirea de la materiale pulverulente volumul de substanță corespunzător în principiu volumului granulei de pulbere dar trebuie avut în vedere și faptul că dacă temperaturile de încălzire sînt mari pot avea loc și procese de difuzie la limita suprafețelor de contact dintre

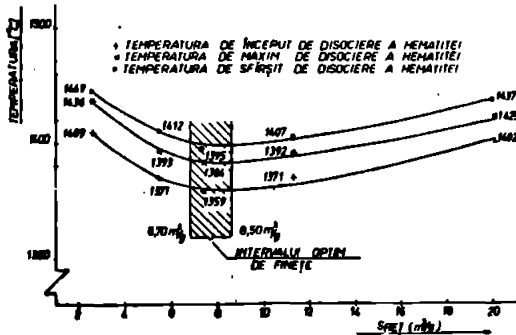


Fig. III.23

granule care duse la creșterea lor prin sinterizare. Pentru a vedea cum influențează temperatura structura microscopică a probelor s-au încălzit probe realizate din oxidul nr.1,3 și 5 la temperaturi inferioară, celei mai joase temperaturi de început de disociere a hematitei și amuse la 1500°C și după preluorare s-a studiat microstructura la microscopul optic metalografie NEOPHOT 21 și deasemenea s-au făcut studii microfractografice prin microscopie cu baleaj la microscopul electronic SCANNING JEOL J.S.V.

Microfotografiile structurale sînt prezentate în fig.III.24-III.26. Analizînd microstructurile probelor constatăm că probele din oxidul nr.1 și nr.5 au grăunți mai mari comparativ cu probe din oxidul nr.3.

În cazul probei din oxidul nr.1 dimensiunile mari ale grăunților sînt explicabile prin faptul că de la început s-a pornit de la o pulbere cu granulație grosolană deci cu granule de dimensiuni mari.

În cazul probei din oxidul nr.5 însă, s-a pornit de la pulbere cu granulația cea mai fină și totuși grăunții structurali sînt de dimensiuni mari. Acest lucru se explică prin faptul că în intervalul de încălzire pînă la 1500°C au avut loc procese de difuzie care au dus la sinterizarea granulelor de pulbere și creșterea grăunților.

De fapt sinterizarea a avut loc în toate cele trei probe dar cu intensitate diferită. Întrucît sinterizarea este rezultatul unor procese de difuzie aceasta începe la suprafața de contact dintre granulele de pulbere astfel că, numărul punctelor de contact și suprafața de contact are implicații directe în sensul că procesul este cu atît mai energic cu cît acestea sînt mai mari.

Divizarea fină a materialelor le asigură un plus de reactivitate datorită valențelor libere ale ionilor aflați la suprafața granulelor și datorită faptului că numărul punctelor de contact și suprafața de contact sînt mult mai mari decît la materialele cu granulație grosolană.

Prin prisma celor relatate rezultă că datorită faptului că pulberea din oxidul nr.5 este cea mai fin divizată și procesele de difuzie sînt mai intense, suprafețele de contact dintre granule fiind mai mari ca-n celelalte două cazuri.

În ceea ce privește transformările la răcire cu viteză controlată, după ce proba a fost încălzită la 1500°C s-a supus operației de răcire derivatogramă fiind prezentată în anexa III.9.

După cum se poate constata pe curba D.T.G se semnalează două maxime de transformare: unul situat la 500°C , de natură endotermă și care a fost discutat și unul de natură exotermă situat la 1291°C .

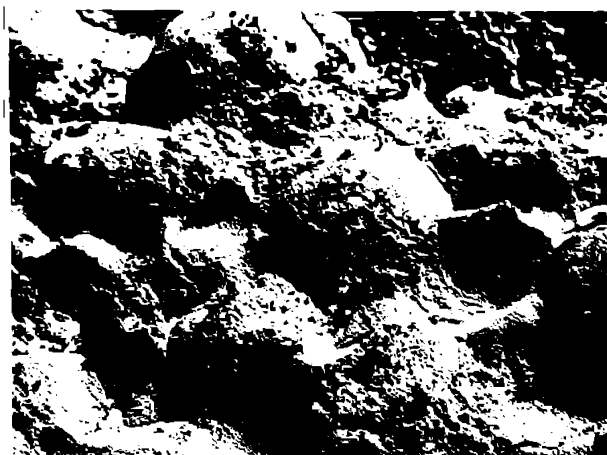


Fig.III.24 SEM(10.000x)
Structură probe din α -Fe₂O₃ nr.1

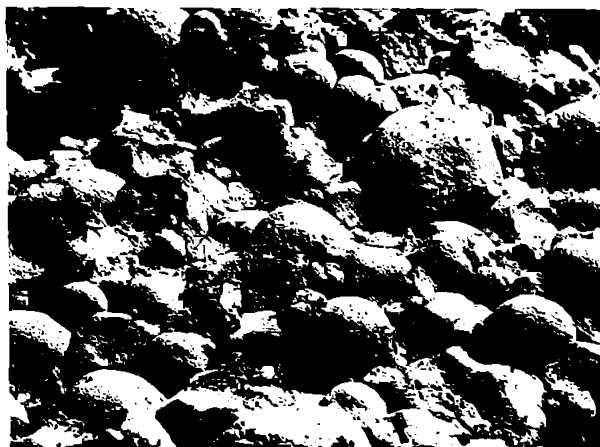


Fig.III.25 SEM(10.000x)
Structură probe din α -Fe₂O₃ nr.3

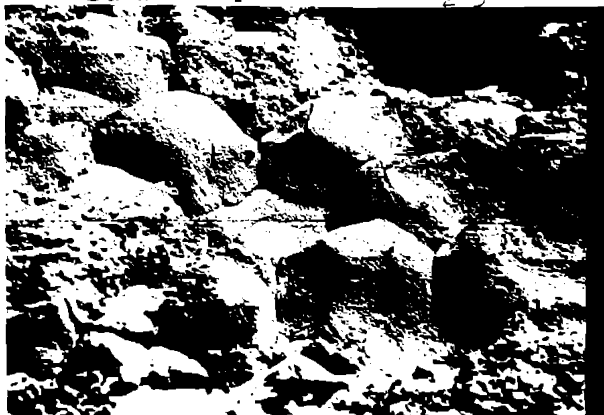
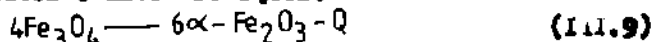


Fig.III.26 SEM(10.000 x)
Structură probe din α -Fe.C nr.5

Utilizăm diagrama de echilibru Fe-O₂ (fig. III.19) dar pentru interpretări la răcire constatăm că în prezența oxigenului magnetita dă naștere hematitei conform reacției:



Reacția este exotermă prin creșterea entropiei datorită aportului de oxigen. Curbei D.T.A îi este asociată în intervalul teras al maximumului exoterm o creștere de greutate pe curba T.G. Creșterea de greutate calculată pe baza relației (III.9) pornind de la greutatea probei după încălzire și cea determinată experimental sînt în acord conform datelor din tab. III.7.

De la temperatura de 1470°C la care se termină modificarea greutății probei pe curba T.G nu se mai înregistrează nici o transformare pînă la temperatura ambiantă.

III.4.4.2. Analiza termogravimetrică în mediu de azot a oxizilor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Intrucît în cadrul cercetării se urmărește reducerea temperaturii de sinteză a feritei W și datorită faptului că temperatura la care se disociază la încălzire hematita în magnetită poate constitui unul dintre factorii de bază ai transformării s-a studiat posibilitatea reducerii acestei valori termice.

Conform datelor din literatura de specialitate temperatura de disociere a unor oxizi se poate reduce prin încălzirea lor în atmosferă neutră și în prezența unor substanțe de regulă tot de natură oxidică.

În acest context probele din cele 5 sorturi de oxizi au fost supuse analizei termogravimetrice la încălzire și răcire atmosfera din cuptor fiind azotul.

În anexele III.10 și III.11 se găsesc curbele termogravimetrice trasate la încălzirea respectiv răcirea probei din oxidul nr.3 în atmosferă de N₂ iar în figurile III.27 și III.28 sînt sintetizate datele obținute în cadrul analizei efectuată asupra probelor din cele 5 specimene de oxizi.

Se constată că în medie temperaturile de disociere se micșorează cu c.a. 100°C iar la răcire nu se mai identifică pe curba D.T.A (anexa III.11) maximumul exoterm corespunzător oxidării ionilor ferosi de magnetită.

Deasemenea curba T.G. nu mai prezintă modificări importante de greutate pe intervalul de răcire.

Aceste efecte ale atmosferei neutre constituită din azot sînt importante din două puncte de vedere: se întrevide posibilitatea reducerii temperaturii de sinteză a feritei W și se elimină răcirea în apă în vederea stabilizării compusului, întrucît atmosfera fiind deficita-

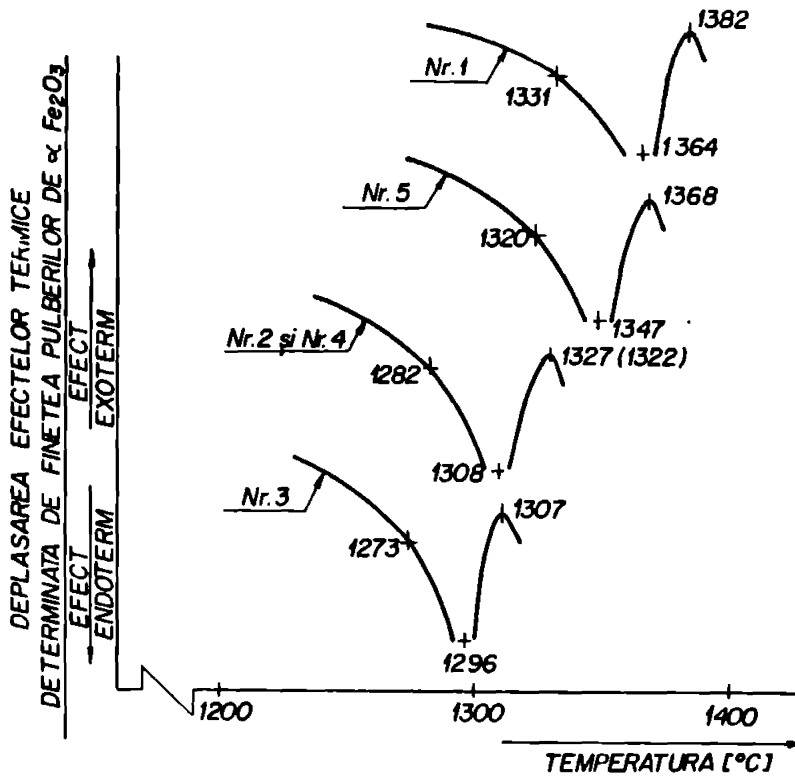


Fig. III.27
Curbele D.T. la încălzirea oxidizilor în azot

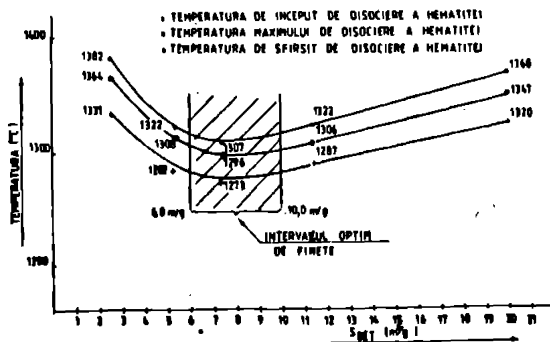


Fig. III.28
Variația temperaturii de disociere

ră în oxigen nu se mai pot produce reacțiile de oxidare.

III.4.4.5. Analiza termo-

gravimetrică a cărbunilor

Derivatul grăd la încălzirea și răciră probei din Fe_3O_4 este cuprinsă în anexele III.12 și III.13.

Concluzia că în intervalul (34 ± 24)°C are loc o

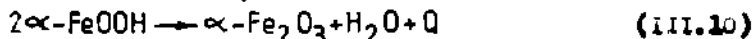
importantă creștere de greutate pe curba T.G acestei modificări fiindu-i asociat un maxim exoterm pe curba D.T.A. Explicația constă în faptul că magnetita conținând ioni $Fe^{2+}(Fe_{0.9}Fe_{2.1}O_3)$ aceștia nefiind stabili la temperaturi joase la încălzire se oxidează conform relației(III.9).

În continuare și la încălzire și la răcire alura curbelor este identică cu cele ale hematitei ceea ce confirmă că peste $390^{\circ}C$ în probă nu avem decât hematită.

Magnetita nu se va folosi decât pentru verificarea unor ipoteze de lucru motiv pentru care nu insistăm asupra particularităților ei.

III.4.4.4. Analiza termogravimetrică a α -FeOOH

Derivatograma compusului α -FeOOH la încălzire și răcire este redată în anexele III.14 și III.15 marchează o transformare endotermă pe curba D.T.A însoțită de o pierdere mare de greutate pe curba T.G în domeniul termic $(260-370)^{\circ}C$. Această transformare conform datelor din literatura de specialitate corespunde unei reacții de dezhidratare care se desfășoară teoretic la

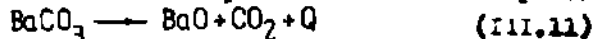


În continuare substanțele evoluează conform derivatogramelor trasate pentru α -Fe₂O₃.

III.4.4.5. Analiza termogravimetrică a BaCO₃

Derivatograma la încălzirea carbonatului de Ba utilizat pentru experimentări este redată în anexa III.16. Maximul de pe curba D.T.A se situează la valorile de $810^{\circ}C$ și respectiv $980^{\circ}C$ ambele fiind de natură endotermă. Valorile se suprapun destul de exact cu cele din literatura de specialitate: $811^{\circ}C$ corespunzătoare transformării polimorfe din starea δ (sistem de cristalizare rembic/în starea β (sistem de cristalizare hexagonal) respectiv $982^{\circ}C$ corespunzător transformării $\beta \rightarrow \alpha$ (sistem de cristalizare cubic).

Deasemenea din jurul temperaturii de $680^{\circ}C$ începe o pierdere accentuată de greutate pe curba T.G corelat cu un pic endoterm pe curba D.T.G aceasta datorându-se accelerării procesului de descompunere



III.5. Studii asupra reacțiilor de sinteză a feritei de bariu tip W

Cercetările asupra procesului de sinteză a feritei de bariu tip W prin reacția în stare solidă a materialelor inițiale aflate sub forma unui amestec omogen în care sînt dozate în proporție stoechiometrică corespunzător valorii lui $n = \text{FeO}/\text{BaO} = 9$, sînt amate pe două direcții principale:

- studiul transformărilor care au loc prin reacția în stare solidă a componentilor amestecului omogen de materiale inițiale la încălzirea acestuia ;

- stabilirea condițiilor în care au loc reducerea temperaturii de sinteză a feritei W.

III.5.1. Prepararea amestecurilor pentru experimentări

Pentru experimentări s-au dozat materialele inițiale, proporțiile fiind calculate astfel încât să fie asigurat raportul $FeO/BaO=9$. Compozitele acestora sînt cuprinse în tabelul III.8

Tabelul III.8

Compozițiile amestecurilor de materiale inițiale

Nr. Ord	RAPORTURILE		SILICATI PURITATE BaCO ₃	BaO IN BaCO ₃	C O M P O Z I T I E A M E S T E C										
	FeO/BaO (%)	Fe ₂ O ₃ /BaO (%)			Fe ₂ O ₃			NECESAR BaO							
					MOLI	GRAME	%	FUNCTIE DE PURIT Fe ₂ O ₃ (%)	MOLI	GRAME	%	FUNCTIE DE BaCO ₃ du IN BaCO ₃ Fe ₂ O ₃ (%)	TOTAL BaCO ₃		
														Fe ₂ O ₃	
1	99,62	0,27											0,4	12,99	
2	99,55	0,26											0,5	13,08	
3	99,37	0,36	98,65	76,65	90	16379	90,36	90,70	90	1532,6	9,64	12,58	0,68	13,75	
4	99,35	0,32						90,93					0,90	12,89	
5	99,37	0,35						90,93					0,66	13,74	
6	12	86,47	1,04		NECESAR Fe ₂ O ₃					9,70	1190,97	12,57	16,4	2,25	14,65
					92,30	8714,7	87,43	101,11							

O atenție deosebită s-a acordat asigurării unui grad cât mai ridicat de omogenitate a amestecurilor. În acest sens la omogenizare s-a procedat astfel:

- pulberile dozate corespunzător s-au amestecat uscat într-o mazăre cu paletă cu turația axului de 2400 rot/min ;

- peste amestecul obținut în stare uscată, s-a adăugat o soluție de apă distilată și 2,8 % lignină în proporție egală cu greutatea amestecului și s-a aplicat omogenizarea uscadă timp de 2 ore într-o mazăre cu bile. Lignina are rolul de liant pentru operația ulterioară (presarea) ;

- după extragerea șlamului din mazăre s-a procedat la îndepărtarea parțială a soluției. Pentru a se evita decantarea (granulele de carbonat de Ba fiind mult mai mari tind să se separe repede) s-au

presat a esteourile într-o matriță prevăzută la unul din capete cu un filtru metalic. Procentul de soluție rămasă după filtrare a fost de (3-10) %, determinările fiind făcute cu o balanță ULTRA-X ;

- calupii de amestec rezultată după filtrare s-au fărâmițat prin frecarea lor pe o sită cu ochiurile de 2 mm și s-au obținut granule aproximativ subile ;

- granulele au fost uscate în etuvă la temperatura de 30°C.

Amestecul omogen obținut astfel s-a presat cu 1,5 tf/cm², sub formă de pastile conform fig. III.15 și au fost supuse analizei termogravimetrice.

III.5.2. Studii asupra etapelor parcurse la sinteza feritei W

S-a urmărit stabilirea cu ajutorul curbelor termogravimetrice a etapelor parcurse la reacție în stare solidă a reactanților în intervalul termic de încălzire pentru sinteza feritei de bariu tip W. În anexa III.17 este prezentată derivatograma corespunzătoare amestecului cu oxidul nr.3 iar în anexa III.18 derivatograma aceluiași amestec dar încălzit numai până la 1300°C această derivatogramă s-a trasat cu un aparat cu sensibilitate de determinare mai mare. În figura III.29 este schematizată derivatograma din anexa III.17

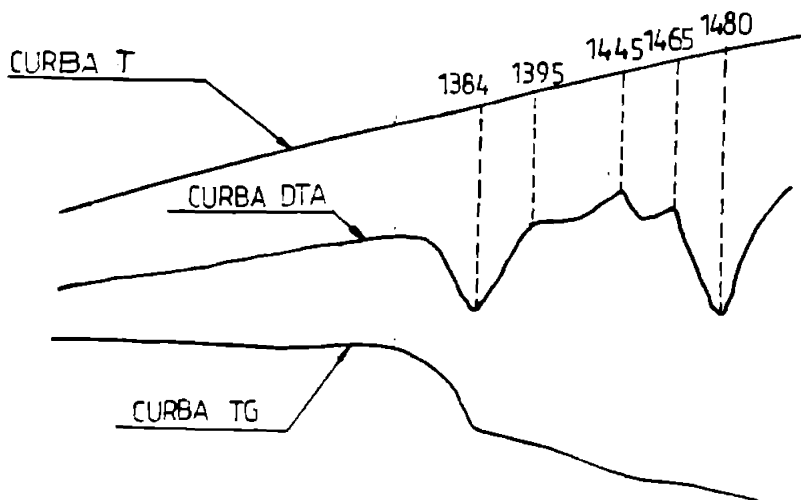
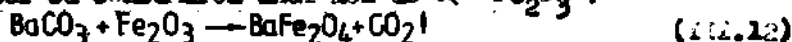


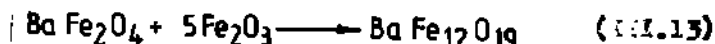
Fig. III.29
Derivatograma trasată la sinteza feritei
tip W

Într-o primă analiză constatăm că în domeniul termic corespunzător formării hexaferitei pe curbele D.T.A sînt înregistrate maxime la aceleași valori termice cu cele discutate în paragraful II.2.2.1. Și anume distingem maximele din jurul temperaturii de 900°C corespunzătoare formării monoferitei și respectiv maximele din jurul temperatu-

rii de 900°C corespunzător începutului formării hexaferitei. În consecință în intervalul termic de încălzire pînă la 1300°C au loc reacțiile cunoscute (II.2 și II.3) și are loc formarea mai întâi a monoferitei cu consumarea unui mol de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

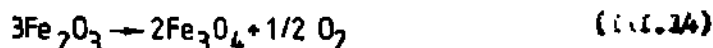


și mai departe formarea hexaferitei cu consumarea a încă cinci moli de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:



rezultă că în amestec au mai rămas trei moli de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nereacționați.

Analizînd în continuare curbele termogravimetrice constatăm prezența pe curba DTA în jurul temperaturii de 1300°C a unui promățat pic endoterm. Avînd în vedere și curba DTA trasată la încălzirea hexititei pe care se identifică pic-ul endoterm la aceeași temperatură, se poate presupune că maxiaul semnalat la încălzirea amestecului corespunde decompunerii celor trei moli de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ conform relației cunoscute (II.14):



Pentru verificare s-au preparat probe încălzite la temperaturi din zona pic-ului analizat 1300°C respectiv 1390°C , care de la temperatura de încălzire au fost răcite brusc în apă după care au fost supuse difracției de raze X, fig. III.3 și III.5.

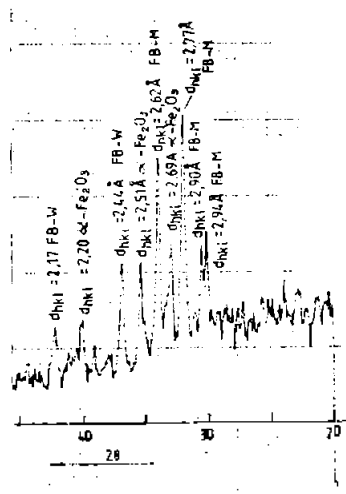


Fig. III.3)
Difracțograma probei încălzită
la 1300°C

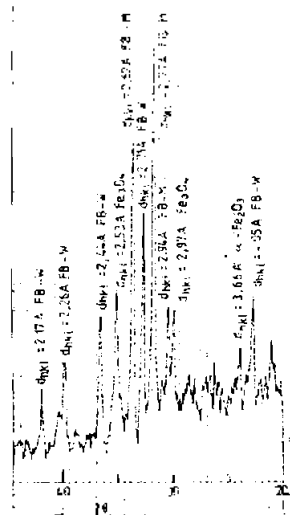


Fig. III.5)
Difracțograma probei încălzită
la 1390°C

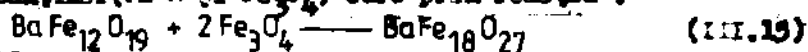
În difracțograma din fig. (III.5) constatăm prezența liniilor specifice feritei de tipul k (hexaferita) ceea ce confirmă relațiile

III.12 și III.13 și de asemenea se identifică linii specifice hematitei.

În difractograma din fig. III.31 pe lângă liniile specifice feritei de tipul W se identifică și linii aparținând magnetitei ceea ce confirmă că în intervalul termic analizat (1300-1390)°C are loc descompunerea celor trei boli de hematită rămași noreacționați în amestec conform relației III.14.

Pe ambele roentgenograme se identifică și linii mai puțin intense aparținând feritei W ceea ce înseamnă că procesul de formare a compusului a început și este de așteptat ca el să fie accelerat prin formarea magnetitei și în consecință aportul de ioni Fe^{2+} în amestec.

Pe aceeași curbă DTA constatăm prezența unui pic exoterm la temperatura de 1445°C. Difractograma de raze X, fig. III.32, evidențiază prezența maximei intense ale feritei W precum și linii specifice reactanților (Fe_3O_4 și Fe_2O_3) care prin reacția :



dau naștere feritei W.

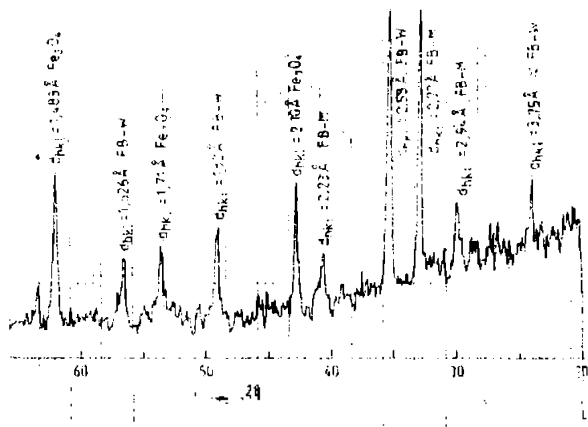


Fig. III.32

Difractograma probei încălzită la 1445°C

Deci prin prezența picului de la 1445°C se confirmă ipoteza că reacția de sinteză a feritei W este accelerată ca urmare a aportului de ioni Fe^{2+} în amestec prin prezența magnetitei.

Maximul endoterm de la 1400°C de pe curba DTA marchează sfârșitul procesului de sinteză a feritei W. Într-adevăr din difractograma rezultată prin investigarea cu raze X a probei încălzită la această temperatură și răcită brusc se identifică numai maxime de difracție corespunzătoare acestui compus.

Relația III.5 nu este confirmată prin experimental practicat dar, aceasta nu înseamnă că nu este valabilă, condițiile de lucru fiind diferite de cele corespunzătoare trecerii diagramei de echilibru.

Relația III.5 nu este confirmată prin experimental practicat dar, aceasta nu înseamnă că nu este valabilă, condițiile de lucru fiind diferite de cele corespunzătoare trecerii diagramei de echilibru.

S-a analizat în continuare efectul folosirii în amestecul de materiale inițiale a goethitei în locul hematitei.

Conform derivatogramei trasată la încălzirea goethitei (anexa III.14) aceasta se transformă prin calcinare în intervalul (260 - 570)°C în hematită. De fapt hematita folosită în industria feritelor se obține în procesul tehnologic prin calcinarea goethitei iar finețea granulelor pulberii obținute depinde de temperatura de calcinare.

S-a verificat posibilitatea reducerii temperaturii de sinteză a feritei V prin utilizarea goethitei având în vedere reactivitatea crescută a substanțelor „în starea nascentă”.

Derivatograma este schematizată în fig.III.33 și se constată pe curba D.T.A un pic endoterm la temperatura de 1411°C care marchează descompunerea anhidrită.

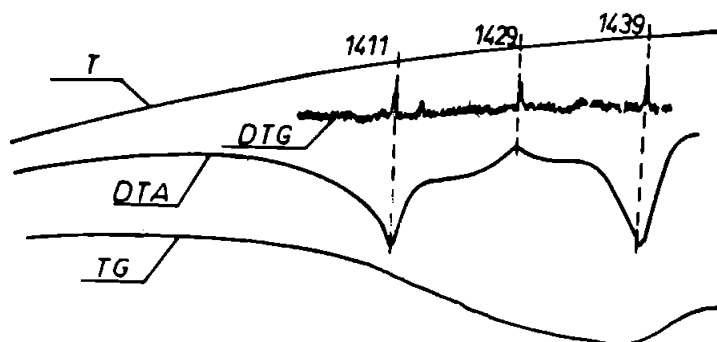


Fig.III.33
Derivatograma corespunzătoare anhidritului
cu α -FeOOH

Temperaturile de disociere a hematitei respectiv cele de început și sfârșit de formare a feritei V se situează la valori termice apropiate de cele corespunzătoare anhidritului format cu hematită și amare picul endoterm corespunzător disocierii hematitei este la 1411°C, începutul formării feritei V are loc la 1429°C iar sfârșitul la 1439°C. Deci din acest punct de vedere utilizarea goethitei nu aduce avantaje.

Pe baza rezultatelor experimentale în figura III.34 este schematizat întregul proces de sinteză a feritei V. [118,113]

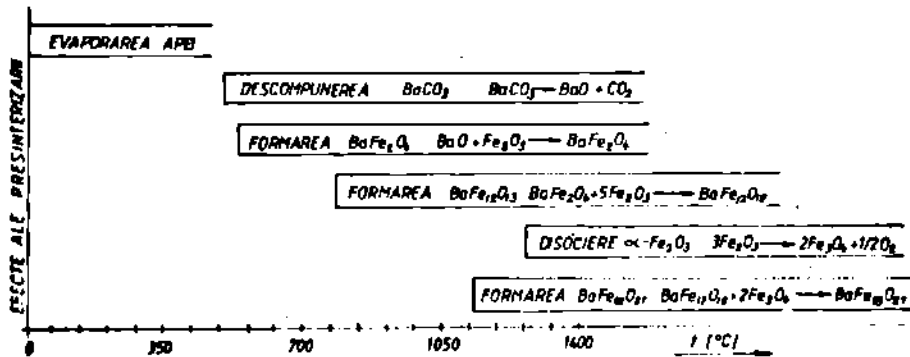


Fig. III.34
Procesele fizico-chimice care au loc
la sinteza feritei de bariu tip V

III.5.3. Studii privind influența mediului de încălzire și a adosului de mineralizatori

Având în vedere faptul că ferita W se formează numai după disocierea hematitei, se impune analizei posibilitatea reducerii temperaturii de disociere în vederea reducerii temperaturii de sinteză a acestui material.

Din datele literaturii de specialitate [141, 22] rezultă că temperatura de disociere a hematitei scade dacă încălzirea se face în medii neutre și dacă alături de hematită se găsesc diferiți oxizi în proporție de până la câteva procente.

În consecință ar fi bine ca atmosfera de lucru să conțină azot și să fie saturată cu mineralizator SiO_2 în stare de cuarț. [118, 113, 117]

Pentru a vedea în ce măsură reducerea presiunii de oxigen ca urmare a introducerii azotului în încănta cuptorului are influență asupra temperaturii de sinteză a feritei W s-au trasat derivatogramele la încălzirea și răcirile probelor debitul de gaz introdus în încăntă fiind variabil. În figura III.35 sunt trasate curbele de variație a temperaturilor importante (disocierea hematitei, începutul și sfârșitul formării feritei) funcție de debitul de azot introdus. Se constată într-adevăr o reducere a vârlor termice la sinteza feritei W odată cu creșterea debitului de gaz, efectele devenind evidente în

intervalul (3,5-6,3) l/h. Pentru un debit de azot de 5,7 l/h se observă că avem o scădere a valorilor termice cu aproape 10°C . —

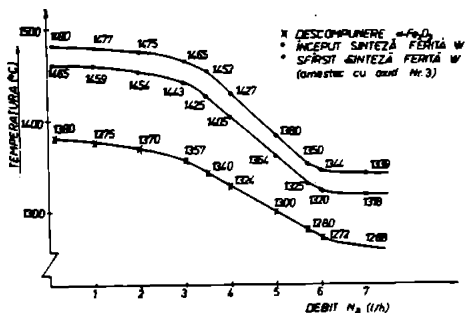


Fig. 11.35
Variatia temperaturilor de incalzire in mediu de azot

specificat acest debit de-a-rece el corespunde unui conținut de O_2 de 0,5% al atmosferei de lucru aceasta fiind limita inferioară posibilă de atins in cuptoarele tunel de la I. Ferite Urziceni. La răcirea in mediu de azot, la debitul de 5,7 l/h nu se înregistrează pe curba D.T.A modificări și nici pe curba T.G, figura 11.36, ceea ce înseamnă că ferita se răcește sub forma compusului W până la temperatura a blantă. Acest lucru a fost verificat supunând materialul difracției de raze X, pe difractogramă înregistrându-se liniile specifice ale compusului respectiv figura 11.37.

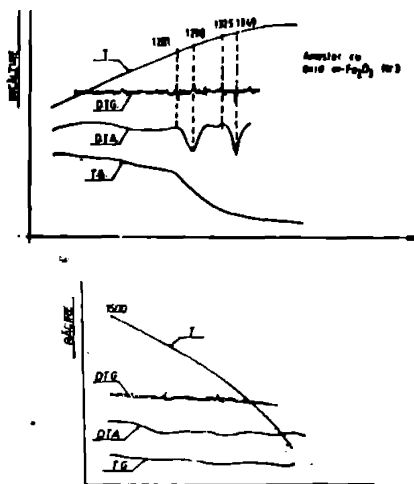


Fig. 11.36
Curbele termogravimetrice la răcirea feritei in mediu de azot

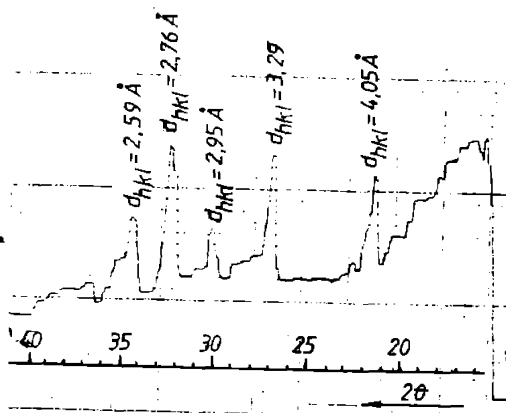


Fig. 11.37
Difractograma de raze X a feritei răcite in azot

Pentru a restrînge aria cercetărilor s-a studiat și influența finetăii pulberii de hematită asupra temperaturii de sinteză a feritei W.

În acest scop s-au preparat amestecuri cu floare soft de hematită și s-au analizat termogravimetric la încălzirea în aer de aer cu debitul de 5,7 l/a. Informațiile cele mai concludente sînt obținute în acest caz pe curba D.T.G care ne indică viteza cu care are loc transformarea. Rezultatele sînt sintetizate în figura III. 3). Constatăm că procesul de sinteză este favorizat în situa-

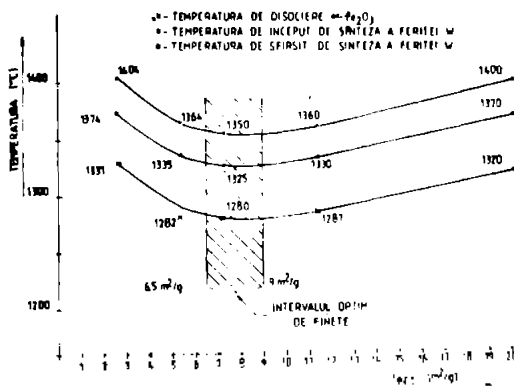


Fig. III.3
Influența finetei granulelor de pulbere de hematită asupra temperaturii de sinteză a feritei W

continuară se vor face cu probe formate din amestec cu hematită cu suprafața specifică 7,33 m²/g.

Pentru a studia influența mineralizatorilor asupra temperaturilor de sinteză a feritei W s-a folosit SiO₂ sub formă de cuarț.

S-a ales varianta de utilizare a dioxidului de siliciu sub formă de cuarț dat fiind faptul că cuarțul prezintă transformări alotropice ordonate în intervalul de încălzire, celelalte forme tridimitul sau cristobalitul au au această proprietate. Temperaturile și formele alotropice ale cuarțului sînt :

α - cuarț (rhomboedric)	β - cuarț (hexagonal)	β - tridimit (hexagonal) 120-160°C α - tridimit (ortorombic)	β - cristobalit (cubic) 200-275°C α - cristobalit (pseudocubic)	topit 1650°C sticlă (amorfă)
573°C	870°C	1470°C	1710°C	

În anexa III 19 este prezentată derivatograma trasată la încălzirea cuarțului, curba D.T.A marcînd temperaturile de transformare.

S-a optat asupra variantei dioxidului de siliciu sub formă de cuarț în ideea că este posibilă o acțiune favorabilă a prezenței lui în amestecul de materiale inițiale prin prisma reducerii temperaturii de sinteză a feritei prin efectul Hedvall.

Probele de amestec s-au preparat cu diferite concentrații de

ția în care se utilizează pulberi cu suprafața specifică în intervalul (6-9) m²/g.

În cazul pulberilor mai fine intervalul de feritizare se situează la valori termice mai ridicate. Acest lucru este explicabil prin prisma datelor din paragraful III.3.4.1 conform cărora pulberile cu finete mare se aglomerează și se sinterizează pînă a fi atinsă temperatura de sinteză a feritei mărinde și valoarea și întârzie transformarea. Din acest motiv experimentările în

cuart, în intervalul (0,4-1,2) %. Conținutul de cuarț a fost calculat în raport cu conținutul de ne atită iar creșterea procentuală de la un amestec la altul a fost de

0,2 %. S-au trasat derivatografele corespunzătoare probelor din amestecurile de zate cu cuarț mediul de lucru fiind azotul.

Pe derivatografe s-au urmărit temperaturile de început de transformare respectiv cele de sfârșit de transformare determinate pe curbele D.T.O. în fig. III.39 sînt trasate curbele de variație a valorilor termice funcție de conținutul în cuarț al probelor. Conform curbelor din figură se înregistrează creșterea vitezei de sinteză odată cu creșterea conținutului în cuarț. Cu toate

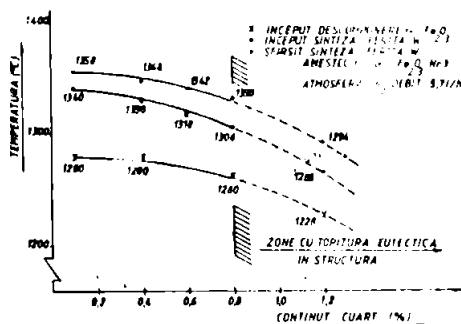


Fig. III.39
Temperaturile de sinteză ale feritei W funcție de conținutul în cuarț

acestea se impune limitarea acestuia la valori cât mai mici deoarece prezența sa favorizează apariția unei faze lichide (eutectică) care în proporție mică accelerează procesul de sinteză dar în cantitate mare se aglomerează în diferite zone creînd o structură defectuoasă.

În norma de control al materialului feritizat nu se admit topituri în structură.

Pentru a decide asupra conținutului optim de cuarț din punctul de vedere al nivelului dorit (temperaturi și structură corespunzătoare) s-au analizat prin microscopie electronică cu balaj probele luate în studiu. În fig. III.40 - III.44 sînt prezentate microstructurile respective.

În ordinea crescătoare a concentrațiilor în cuarț, proba cu conținutul de 0,0 % nu prezintă zone cu topituri.

III.5.4. Studii asupra gradului de feritizare

În tehnologia curentă procesul de feritizare este determinat de gradul de feritizare care reprezintă de fapt valoarea magnetizării la saturație a materialului după tratamentul de sinteză.

Acest parametru este determinat de cantitatea de ferită rezultată în tratamentul de feritizare și prin urmare o feritizare completă presupune valoarea cea mai ridicată a acestuia.

Studiul evoluției magnetizării la saturație funcție de parame-



Fig.III.40 SEM(10.000x)
Probă cu 0,2 % SiO₂



Fig.III.41 SEM(10.000x)
Probă cu 0,4 % SiO₂



Fig.III.42 SEM(10.000x)
Probă cu 0,6 % SiO₂

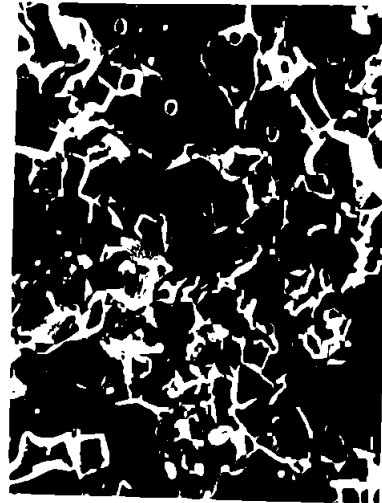


Fig.III.43 SEM(10.000x)
Probă cu 0,8 % SiO₂

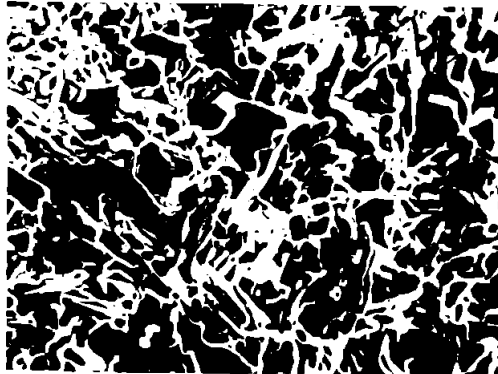


Fig.III.44 SEM(10.000x)
Probă cu 1,2 % SiO₂

trii tratamentul termic aplicat amestecului de materiale inițiale (temperatură-timp) completează studiile asupra procesului de sinteză a feritei V și-n același timp stabilește valorile optime de tratament termic în condițiile concrete privind dotarea întreprinderii de Ferite Uzicani.

În acest context întreprinderea are în dotare cuptoare tunel tip SCHMIDT care au patru zone cu temperatură constantă și atmosferă protectoare de gaz.

Pentru experimentări s-au preparat probe din amestec B_2CO_3 și $\alpha-Fe_2O_3$ (oxid nr.3) cu conținut de 0,8 % cuarț (procentul de 0,8 % cuarț corespunde proporției de $\alpha-Fe_2O_3$ din amestec 90,93 %).

S-au încălzit probele la temperaturi între 1200-1300°C cu pașii de menținere de câte 15 minute, intervalele termice fiind de câte 10°C. Feritizările s-au efectuat cu o instalație BALZERS cu posibilitatea controlului atmosferei din cuptor și în paralel în cuptoare tip SCHMIDT.

După tratamentul termic de feritizare s-a determinat magnetizarea specifică la saturație σ_s , cu ajutorul unui magnetometru vibrațional etalonat cu pastilă de Ni. În figura III.45 este reprezentată variația gradului de feritizare în funcție de temperatura de feritizare. Creșterile notabile ale magnetizării specifice la saturație

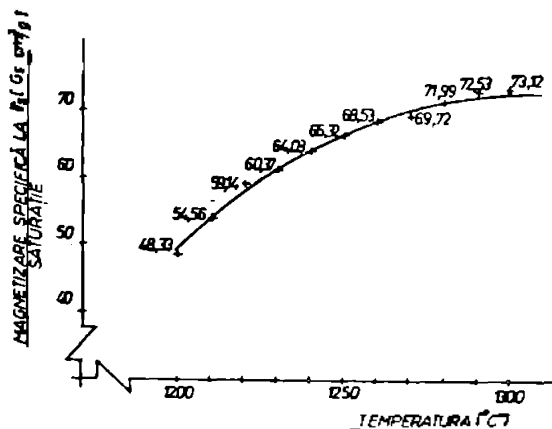


Fig. III.45
Gradul de feritizare în funcție de temperatura de feritizare

creșterea este de c.a. 2 %;

se înregistrează în intervalul termic (1200-1260°C) și în acest interval rata medie de creștere diferă. În ansamblu pe intervalul termic de feritizare magnetizarea specifică la saturație evoluează astfel:

- în intervalul (1200-1240)°C rata medie de creștere este de 6,8%;
- în intervalul (1240-1260)°C rata medie de creștere este de 3,35%;
- în intervalul (1260-1280)°C rata medie de

- peste 1260°C , creșterea devine nesemnificativă rata medie fiind de 0,65 %:

Intrucât cuptoarele SCHMIDT sînt cuptoare tip tunel cu gaze în care temperatura este constantă, feritizarea este influențată și de timpul de menținere la temperatura sași determinat de viteza de vehiculare (reglabilă) a azelelor cu probe. Din acest motiv s-a determinat și influența timpului de menținere la isotermele de 1240°C , 1260°C și 1280°C . În fig. III.46 sînt conținute rezultatele

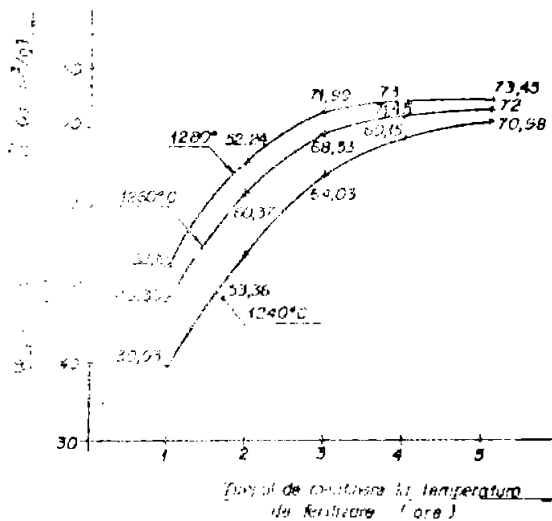


Fig. III.46

Gradul de feritizare funcție de timpul de menținere la temperatura de feritizare

nare îndelungate. Deci s-ar impune concluzia firească că pentru atingerea parametrilor magnetici optimi corespunzători materialului magnetic rezultat la feritizare se impun parametri de tratament intensivi. Practic acest lucru nu este însă favorabil nici din punct de vedere tehnico-economic datorită uzurii intense a căptușelii refractare a cuptoarelor și a consumului energetic și nici din punctul de vedere al unor parametri magnetici.

În ceea ce privește parametrii magnetici în tehnologia de sinteză a materialelor magnetice oxidice și în special în tehnologia de fabricare a magnetilor intervin două efecte contradictorii. Astfel odată cu creșterea temperaturii crește inducția dar scade cimpul coercitiv. Dacă analizăm situația la nivelul procesului de sinteză a materialului magnetic aceasta se prezintă astfel:

- inducția magnetică este determinată conform expresiei: $B = \mu_0(H + M)$, în care μ_0 reprezintă permeabilitatea vidului, H intensi-

experimentale privind evoluția gradului de feritizare funcție de timpul de menținere la temperatura de tratament termic.

Evoluția curbelor privind magnetizarea specifică la saturatie funcție de temperatura de feritizare și timpul de menținere la temperatura respectivă arată că valorile maxime ale acestui parametru se ating la temperaturi ridicate și în perioade de menținere

tatea cimpului magnetic și M magnetizarea.

Este evident că inducția crește odată cu creșterea lui M_s . De asemenea avind în vedere relația dintre M_s și σ_s și anume $M_s = \sigma_s \cdot \rho$ în care ρ reprezintă densitatea materialului este evident că prin creșterea termenilor din partea dreaptă a relației crește și M_s . Se constată că odată cu ridicarea temperaturii valoarea lui M_s este crescutoare. Acest lucru este determinat de creșterea valorilor a lui ρ respectiv σ_s . Densitatea comprimatelor din amestecul de materiale inițiale și mai departe densitatea accelerăi comprimate conținând produsul de feritizare nu corespunde cu densitatea teoretică ci este vorba de densitatea numită „aparentă” dat fiind faptul că, comprimatele sinterizate din pulberi au în ansamblul volumului lor găluri numite pori care reduc valoarea densității corpului respectiv (comprimatului) sub cea teoretică corespunzătoare materialului din care este realizat corpul respectiv.

Creșterea valorilor a densității aparente are loc la creșterea temperaturii și a timpului de conținere datorită măririi volumului grăunților și porizării (prin intensificarea proceselor de difuzie) și reducerea în consecință a volumului porilor din ansamblul corpului.

Dacă se are în vedere și creșterea magnetizării specifice la saturație concomitent cu cea a densității aparente rezultă că utilizarea unor parametri intensivi la feritizare favorizează magnetizarea la saturație și în consecință și inducția B_i ;

- cimpul coercitiv intrinsec H_c este dependent de dimensiunea grăunților de material magnetic situația ideală (valorile cele mai ridicate) corespunzând intervalului dimensional corespunzător mono-domeniului magnetic. În consecință există un diametru critic cu expresia $D_{cr} = \alpha \sqrt{K_1} / M_s$ în care α este o constantă ($\alpha = 0,96$) iar K_1 constanta de anizotropie a materialului. Se constată că D_{cr} este invers proporțional cu creșterea lui M_s deci creșterea dimensiunilor (și deci a volumului) grăunților afectează negativ cimpul coercitiv intrinsec și respectiv cimpul coercitiv al materialului magnetic sau al magnetului.

Dacă din punctul de vedere al acestor parametri aplicarea unui regim de tratament termic intensiv este defavorabil. În acest context este necesar de multe ori admiterea unui compromis în ceea ce privește aplicarea tratamentului termic atât la sinteza materialului cât și la elaborarea prin sinterizare a magnetilor. Funcție de necesitățile funcționale parametrii de tratament termic se vor aplica

diferențiat vizând fie creșterea inducției fie creșterea cimpului coercitiv .

La tratamentul termic de feritizare creșterea granulației afectează în plus și parametrii operației ulterioare, măcinarea. La măcinare se urmărește divizarea materialului magnetic până la atingerea intervalului dimensional corespunzător monodomenului magnetic. Chiar dacă după măcinare pulberea nu este monogranulară (în acest caz nu s-ar putea realiza o compactizare corespunzătoare la presare), fracția granulară majoritară corespunde dimensional monodomenului. Atingerea dimensiunilor necesare pentru granulele de pulbere rezultată prin măcinare implică un timp de măcinare mai scurt sau mai îndelungat pe de-o parte funcție de dimensiunile finale urmărite iar pe de altă parte funcție de dimensiunea granulelor de la care se pornește. Deci dacă produsul de feritizare prezintă cristale de dimensiuni mari perioada de măcinare va fi mai îndelungată.

Din cele prezentate rezultă că la stabilirea parametrilor tratamentului de feritizare trebuie luate în considerație și aspectele prezentate.

În consecință s-au determinat variația densității aparente și respectiv a cimpului coercitiv intrinsec corespunzător celor trei regimuri termice (temperatură-timp) aplicate la santeza feritei W.

Rezultatele experimentărilor sînt cuprinse în graficul din fig. III.47, densitatea aparentă fiind determinată pe pastile cu \bar{F}_m și dimensiunile din

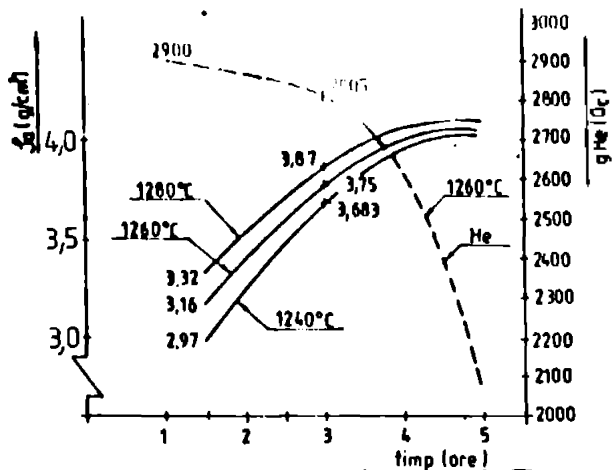


Fig. III.47

Variația densității aparente și a lui H_{ci} funcție de parametrii tratamentului de feritizare

fig. IV.17, cu ajutorul unui planimetru cu cercuri iar cimpul coercitiv intrinsec s-a determinat pe baza curbelor de histereză trasate pentru diferitele produse de feritizare la histerezigrful WALKER. În anexa III.23 este prezentată o astfel de curbă. De asemenea s-a studiat prin microscopie electronică Scanning evoluția dimensională a grăunților

de ferită pentru diferite regimuri de tratament termic, microfotografiile fiind prezentate în fig. III.48-III.56. Aspectele microstructurale confirmă creșterea granulației la intensificarea regimului de tratament termic de feritizare.

Constatăm că la temperaturi mai scăzute (1240°C) și perioade de menținere scurte (până la 1 oră) granulația produsului de feritizare este foarte mică (fig. III.48), de altfel procesul de feritizare nu poate fi considerat încheiat dacă avem în vedere și caracteristicile magnetice (σ_g) scăzute. În schimb la temperaturi ridicate (1260°C) și la menținerea o perioadă îndelungată (5 ore) constatăm că dimensiunile grăunților sînt foarte mari procesul de feritizare fiind încheiat, are valorile cele mai ridicate în aceste condiții dar JH_c este mic.

Pe baza tuturor datelor experimentale se recomandă ca pentru tratamentul termic de feritizare a feritei de bariu tip W să se adopte temperaturi în intervalul ($1240-1260^{\circ}\text{C}$) și perioade de menținere de (2,5-3) ore.

Deosebită se va face ca atmosferă de lucru azotul în scopul îndepărtării aerului, conținutul de oxigen fiind de minim 0,5 % atm (limita cuptoarelor Schmidt). În amestecul energen de materiale inițiale se va introduce SiO_2 sub formă de cuarț în proporție de (0,6-0,8) % raportat la procentul de hematită din amestec.

În aceste condiții se obține ferita cu un grad de feritizare de peste $70 \text{ Gcm}^3/\text{g}$, în urma de control impunându-se valoarea respectivă ca limită minimă.

III.6. Considerații privind contribuțiile științifice aduse la elaborarea noului material magnetic și aplicațiile practice ale acestuia

Cercetările ale căror rezultate sînt cuprinse în acest capitol au vizat în principal posibilitățile de elaborare la nivel industrial, corespunzător cerințelor de la I. Ferite Uziceni a unui nou material magnetic oxidic pe bază de compus de bariu tip W care să aibă caracteristici magnetice superioare materialului utilizat curent și implicit să lărgescă sfera de aplicabilitate a magnetilor ceramici pe bază de ferită de bariu.

Pentru rezolvarea problemelor privind elaborarea feritei de bariu de tip W autorul a adus următoarele contribuții:

- în vederea stabilirii etapelor în care are loc sinteza materialului prin reacții în stare solidă pornind de la amestecul energen de materiale inițiale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și BaCO_3 dozate în raport stoechiometric,

in urma studiului teoretic al sistemului in echilibru $BaO-FeO-Fe_2O_3$ și respectiv $BaO-Fe_2O_3$, s-au stabilit transformările la încălzire pe baza reacțiilor posibile între reactanți (relațiile III.2) III.3; III.4) ;

- stabilirea itinerariului de răcire pornind de la temperatura de de la care compusul tip W este stabil $1531^{\circ}C$ (fig. III.4), a permis să se tragă concluzii privind instabilitatea feritei de bariu tip W la temperaturi inferioare lui $1498^{\circ}C$ și în consecință necesitățile de a se adopta procedee speciale la răcirea după atingerea intervalului termic de sinteză a produsului pe reacție final ;

- pe baza considerentelor teoretice făcute privind procesele care au loc la încălzirea amestecului omogen de materiale inițiale prin cercetări experimentale s-au stabilit etapele de sinteză a feritei de bariu tip W rezultatele permițând stabilirea schemei generale de sinteză a materialului care este redat în fig. III.34 ;

- cercetările privind obținerea feritei W la temperatura ambiantă au relevat faptul că acest lucru este posibil prin răcirea compusului în mediu de azot precedeu care se descebește de cel descris în literatura de specialitate și anume răcirea rapidă prin înscăirea materialului în apă de la temperatura de sinteză (fig. III.35 și III.37) .

Pe baza concluziilor rezultate din cercetarea fundamentală, eforturile în cercetare au fost dirijate în direcția elaborării materialului magnetic pe bază de ferită de bariu de tip W în condiții industriale optime. În acest sens s-a urmărit stabilirea condițiilor tehnologice de elaborare a feritei prin procedeu de piro-sinteză la o temperatură cât mai scăzută posibil, analizându-se în acest sens influența mediului de răcire în cadrul tratamentului termic de feritizare, precum și influența unor caracteristici tehnologice ale materialelor inițiale și a adosului mineralizator. În acest cadru au fost aduse următoarele contribuții:

- reducerea temperaturii de sinteză a compusului $BaFe_{18}O_{27}$ de la $1480^{\circ}C$ la $1349^{\circ}C$ prin utilizarea ca mediu de tratament de feritizare a azotului (fig. III.38). Debitul optim de azot a fost stabilit la 5,7 l/h ceea ce asigură o concentrație în oxigen a atmosferei din cuptor de maximum 0,5 %. Aceasta confirmă parțial datele din literatura de specialitate conform cărora se realizează de asemenea reducerea temperaturii de sinteză a feritei de bariu tip W dar în atmosferă reductoare de până la (92-95) %, ceea ce corespunde unei presiuni de oxigen de (0,04-0,08) atm și în condițiile utilizării ca mineralizator

a SiO_2 în procent de 1,5 %

- granulatia optimă a hematitei din amestecul amegan de materiale inițiale s-a stabilit în intervalul $(0,5-9)\mu^2$. Pulberea fincrisă în aceste limite de granulatie asigurând intervalul de temperatură de sinteză cel mai scăzut și anume $(1280-1350)^\circ\text{C}$ (fig. III. 38);

- introducerea ca mineralizator a dioxidului de siliciu sub formă de cuarț, această constituție e nouă, în literatura de specialitate privind sinteza materialelor magnetice oxidice problema nefiind tratată. Conținutul optim de cuarț în amestecul amegan de materiale inițiale a fost stabilit la 0,6 % din conținutul în hematită al amestecului (fig. III. 39) ;

- ca urmare a studiilor privind parametrii tratamentului termic de feritizare temperatură-timp, s-au stabilit ca valori optime: timpul de menținere de (4-5) ore la temperaturi între $(1250-1280)^\circ\text{C}$, pentru care se asigură cele mai bune valori de magnetizări specifice la saturație $(71,99-72,53) \text{ Gae}^3/\text{g}$ ale materialului magnetic elaborat (fig. III. 45-III. 46).

Elaborarea unui nou material magnetic oxidic pe bază de ferită de bariu tip W s-a impus prin prisma aplicațiilor practice ale acestuia. În acest sens au fost vizate două aspecte și anume unul privind aplicațiile imediate ale materialului, iar celălalt privind posibilitățile de aplicare în perspectivă și în domenii în care feritele au fost mai puțin utilizate.

În direcția aplicațiilor practice ale feritei de bariu tip W se pot face următoarele considerații:

- în direcția aplicațiilor imediate:

- introducerea în producția industrială a noului material magnetic, devine eficientă datorită proprietăților lui magnetice superioare materialului curent utilizat (ferita de bariu de tipul W), ceea ce determină îmbunătățirea calităților magnetice ale magnetilor ceramici și în special asigură reproductibilitatea acestora.

Necesitatea aprofundării studiilor privind elaborarea acestui material s-a datorat problemelor deosebite cu care se confruntă producția industrială de magneti ceramici permanenți din hexaferită de bariu în ceea ce privește reproductibilitatea proprietăților.

În acest sens s-a constatat în condițiile industriale concrete, că proprietățile magnetice ale magnetilor ceramici din hexaferită de bariu variază adesea chiar de la o șarjă la alta. În consecință, s-au întreprins analize în vederea stabilirii cauzelor care generează

ză acest neajuns, știut fiind faptul că în tehnologia generală de elaborare a magnetilor ceramici (incluzând și elaborarea materialului magnetic) intervine un număr foarte mare de variabile iar, nerespectarea cel puțin a unui parametru tehnologic se repercutează negativ asupra produsului final, magnetul ceramic.

În acest context s-a stabilit că principala cauză care afectează negativ reproductibilitatea proprietăților magnetilor ceramici e conținutul compoziției chimice variabilă a materialului magnetic de fabricație. Inconstanța compoziției chimice se datorează la rindul al faptului că pentru a asigura proprietăți magnetice cât mai ridicate ale materialului magnetic se recurge la amestecarea cu hexaferită de stronțiu provenită de la magnetii rebut. Conform itinerariului tehnologic de fabricație a magnetilor se prevede ca la operația de măcinare să se adauge o cantitate de (50-150)kg de material rezultat prin dezintegrarea magnetilor rebut și care se numește material remaniabil. La rindul său, o parte din acest material remaniabil este constituită din pulbere rezultată prin dezintegrarea magnetilor din hexaferită de bariu iar o altă parte este formată din pulberea rezultată prin dezintegrarea magnetilor din hexaferita de stronțiu (de obicei raportul este 1:1).

Repetind ciclic acest procedeu partea din materialul remaniabil provenită din magnetii de hexaferită de bariu conțina deja și hexaferită de stronțiu, astfel că de la un moment dat compoziția chimică a garniturii devine complet aleatoare.

Intrucât proprietățile hexaferitei de bariu nu satisfac în multe cazuri (în special pentru producția de export) dorințele de calitate ale magnetilor, nu se poate renunța la procedeu în întregime, decât în condițiile în care se apelează la o ferită de bariu cu parametrii superiori și conform studiilor din acest capitol rezultă că prin utilizarea feritei de bariu de tip W nu mai intervine necesitatea amestecării cu ferită de stronțiu pentru ameliorarea caracteristicilor magnetice.

Prin prisma celor arătate, materialul magnetic elaborat pe baza cercetărilor ale căror rezultate sînt prezentate în acest capitol este utilizabil pentru toată gama de magnetii ceramici pe bază de ferită de bariu din catalogul de producție al I.Ferite Urziceni și al a intrat deja în circuitul de producție;

- referitor la aplicațiile de perspectivă ale feritei de bariu de tip W s-a avut în vedere introducerea în procesul de producție a unui material magnetic care, datorită proprietăților lui magnetice, să asigure elaborarea de magnetii ceramici cu parametrii superiori, astfel încît să permită lărgirea gamei și întinderea a spectrului de utilizare

a acestei categorii de magneti, permițind înlocuirea magnetilor din materiale deficitare și scumpe cum sînt cei metalici.

În acest context specialiștii de la I.A.S.M. Timișoara depun de mult timp eforturi în vederea înlocuirii cel puțin parțial a magnetilor metalici de tip AlNiCo cu magneti ceramici, datorită superiorității acestora în ceea ce privește: greutatea mică, energia magnetică specifică ridicată, câmpul coercitiv ridicat, stabilitate structurală și magnetică în timp bună și în special prețul de cost scăzut.

Problema înlocuirii magnetilor metalici de tip AlNiCo cu magneti din ferite magnetice dure în domeniul aparatelor electrice de măsură și control este deosebit de complexă în special prin prisma condițiilor impuse în funcționare și care sînt determinate de clasa de precizie a aparatului. [146]

În ansamblu cerințele constructive și legislația metrologică impun ca magnetii permanenți utilizați în dispozitivele magneto-electrice ale aparatelor de măsură să aibă proprietăți mecanice bune, energie magnetică specifică ridicată, stabilitate cât mai mare în timp și o variație cât mai mică a caracteristicilor magnetice la modificarea temperaturii. Aceste deziderate sînt dependente în primul rînd de comportarea magnetului atunci cînd este introdus într-un câmp magnetic.

Analizînd teoretic problema, dacă considerăm trei tipuri de magneti avînd curbile de funcționare redată în fig. III.48 constatăm că, coordonatele și deci parametrii punctelor de funcționare ale acestora diferă. Într-un circuit magnetic, în cazul utilizării magnetilor din ferite se vor obține inducții magnetice mai mici în întrefierul util comparativ cu magnetii AlNiCo. Reducerea inducției magnetice la valoarea inițială este parțial posibilă prin micșorarea întrefierului util, reproiectarea circuitului magnetic utilizînd piese pe lare concentrare de flux.

Rezultă deci că magnetii ceramici pot fi utilizați numai pentru acele aparate pentru care condițiile constructive și de funcționare necesită inducții de pînă la 5000 Gs pentru un întrefier util de pînă la 2,5 mm.

Din aceeași figură se constată că în cazul magnetilor ceramici câmpurile magnetice au valoare mai ridicată comparativ cu magnetii metalici, ceea ce determină reducerea lungimii acestora între fețele pe lare și o secțiune mai mare.

Analizând implicațiile caracteristicilor magnetice și a greutateii magnetilor introduși într-un dispozitiv magnetoelectric cu magnet în -

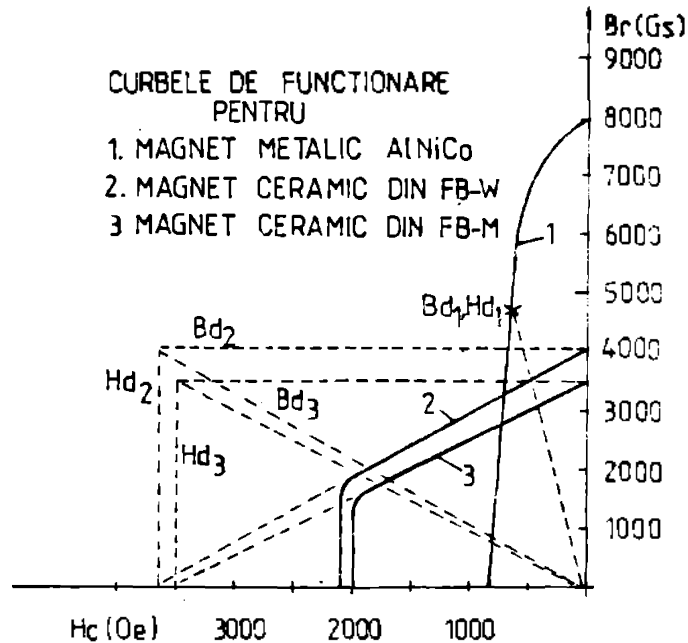


Fig. III.48

Curbele de funcționare ale unor magneti permanenți

terier(miez) cuplurile active sînt:

$$M_1 = B_1 \cdot N \cdot S \cdot I_1 = M_{T1} \quad (\text{Nm}) \quad (\text{III.16})$$

in care notațiile corespund echilibrului mișcării echipamentului mobil și are semnificația:

B_1 - inducția magnetică în interiorul util(T);

N - numărul de spire ale bobinei mobile;

S - suprafața activă a cadrului mobil(m^2);

I_1 - curentul în cadrul mobil;

M_{T1} - momentul opus;

indicele 1 corespunde celor trei materiale din fig. III.48.)

Factorul de calitate mecanic(Keineth) al dispozitivului magnetoelectric este:

$$A_1 = \frac{10 \cdot M_{T1}}{g \cdot T_1^{1,5}} \quad (\text{III.17})$$

in care GT_1 reprezintă greutatea totală a echipamentului mobil(kg)

$$GT_1 = G_{K1} + G_{bd} \quad (\text{kg}) \quad (\text{III.18})$$

unde:

G_{K1} = greutatea părții inactive a echipamentului mobil ;

G_{bd} = greutatea behinei mobile.

Dacă considerăm :

$$GT_1 = GT_2 = GT_3 = G \quad (\text{III.19})$$

$$M_{r1} = M_{r2} = M_{r3} = M_r \quad (\text{III.20})$$

atunci factorul Keinath este :

$$A = \frac{10 M_r}{GT^{1,5}} = \text{constant} \quad (\text{III.21})$$

Având în vedere relația (III.16) și efectuând rapoartele cuplurilor rezultă :

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{B_2 I_2}{B_1 I_1} = 1 \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{M_3}{M_1} = \frac{B_3 I_3}{B_1 I_1} = 1 \quad (\text{III.23})$$

astfel încît printre ~~relațiile~~ relațiile maxime max se obține:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{B_1}{B_2} \quad (\text{III.24})$$

și :

$$\frac{I_3}{I_1} = \frac{B_1}{B_3} \quad (\text{III.25})$$

Această arată că, curenții în echipamentul ~~și~~ corepunzător deviației celei maxime se va micșora în cazul utilizării magnetilor din ferite (2 și 3), micșorarea fiind proporțională cu scăderea inducției magnetice în întrefier.

Păstrînd constant factorul de calitate, deceniul de măsură al dispozitivului magnetoelectric crește, iar în cazul în care se impune deceniul de măsură constant al aparatului de măsură factorul de calitate va scădea cu pînă la 50% comparativ cu aparatul cuprinzînd magneti metalici AMICO.

Avînd în vedere considerentele arătate rezultă concluzia generală că utilizarea feritelor în deceniul instrumentelor și aparatelor de măsură și control este în principiu limitată la fabricarea aparatelor magnetoelectrice de clasă 5 și 2,5 (aceasta și datorită coeficientului mare de variație al inducției cu temperatura).

În realitate posibilitățile de înlocuire a magnetilor metalici

cu cei ceramici în construcția dispozitivelor magnetoelectrice destinate instrumentelor și aparatelor electrice de măsură și control sînt mult mai largi decât se are în vedere oă unele limite ale forțelor (cum este coeficientul de variație al inducției cu temperatura care are valori mai mari) pot fi reduse prin reproiectarea circuitului și introducerea unor elemente de corecție cum este de exemplu termocompensarea.

S-a ajuns astfel la utilizarea magnetilor din ferită în aparate de măsură de precizie mai mare, înscrise în clase (0,2-1,5). [68,69]

În acest context putem sublinia faptul că prin eforturile specialiștilor de la I.A.E.M. Birgeora s-au realizat circuite magnetice destinate dispozitivelor de măsură cu magnet permanent din ferită anizotropă și izotropă termocompensate cu șunt simplu. [67]

În tabelul III.9 sînt indicate unele caracteristici ale aparatelor respective [68,69]

Tabelul III.9
Caracteristici ale unor aparate de măsură
cu circuite magnetice cu magnet permanent

APARAT	MATERIAL MAGNETIC	I_{max} A	FACTOR DE CALITATE	B T	PRET DE COST %	CLASA DE PRECIZIE
1	ALNICO 5	$160 \cdot 10^6$	100	0,17	100	1,5
2	ALNICO 24	$160 \cdot 10^6$	79	0,13	65	1,5
3	FERITA DE STRONTIU ANIZOTROPA	$150 \cdot 10^6$	47	0,08	10	1,5
4	FERITA DE BARIU IZOTROPA	$150 \cdot 10^6$	29	0,05	9	1,5

Analizînd comparativ datele din tabel rezultă că pentru aceeași clasă de precizie, 1,5 prețul de cost scade în cazul aparatelor cu magnet permanent ceramic (aparatele 3 și 4) de la 100 % la (9-10) %.

Avînd în vedere sublinierile făcute referitor la posibilitățile de înlățire a gamei de aparate electrice de măsură și control construite cu dispozitive magnetoelectrice cu magnet permanenti ceramici este necesară în continuare sublinierea avantajelor oferite de utilizarea feritei de bariu tip I comparativ cu materialul convențional care este hexaferita, cu alte cuvinte se impune de data aceasta analiza comparativă a materialelor din aceeași categorie deci a feritelor.

În fig. III.49 sînt traseate curbele de funcționare care reprezintă eroarea magnetilor fabricați din cele două materiale și deosebirile și parametrii punctului de funcționare (H_d și H_0).

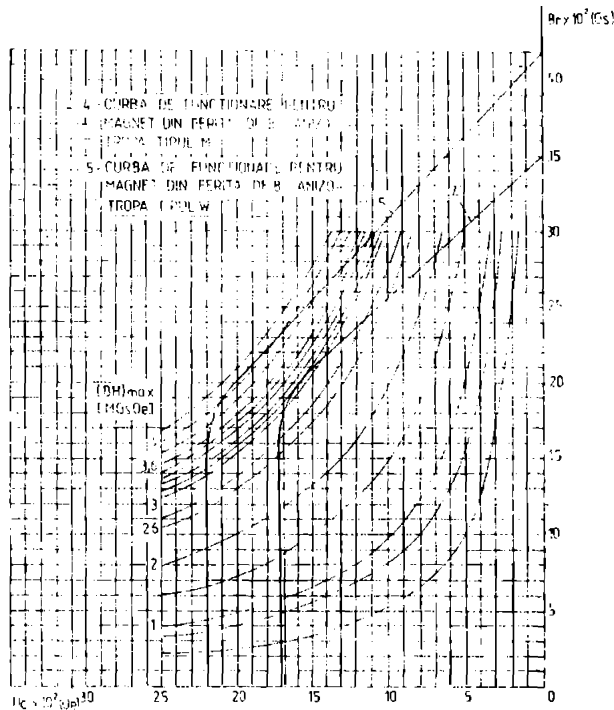


Fig. III.49

Curbele de funcționare ale unor magneti ceramici

Constatăm că, dacă valorile pentru cîmpul magnetic corespunzătoare punctelor de funcționare sînt apropiate (1950 Oe respectiv 1850 Oe), valorile inducțiilor magnetice sînt mult diferite (2160 Gs respectiv 1680 Gs) scăderea fiind de 20 % în cazul magnetilor din hexaferită de bariu comparativ cu cel din ferita de bariu de tip W.

Conform celor arătate anterior una dintre cerințele de bază pentru magnetii destinați circuitelor magnetoelectrice din componenta aparatelor electrice de măsură și control e constituie valoarea cît mai ridicată a inducției remanente corespunzătoare punctului de funcționare al magnetului. După cum se vede, în cazul celor două ferite analizate, pentru ferita W se obține o inducție cu peste 400 de unități mai mare. Trebuie precizat de asemenea faptul că în practica tehnologică de fabricare a magnetilor ceramici, procesele sînt coordonate diferit, mai ales în tratamentul termic de sinterizare a magnetilor. Prin intensificarea regimului de tratament de sinterizare se constată creșterea inducției remanente în paralel cu micșorarea cîmpului coercitiv ca urmare a creșterii grăunților policristalini.

Referitor la ferita de bariu tip W privită în ansamblul materialelor magnetice destinate fabricării magnetilor permanenți destinați circuitelor magnetoelectrice încorporate în aparatele electrice de măsură

sură și control, în tabelul III.10 sînt prezentate principalele caracteristici de utilizare ale unor materiale reprezentative.

Tabelul III.10
Caracteristici magnetice ale unor materiale reprezentative pentru magneti permanenți

Material	Tip magnet	ρ (g/cm ³)	T_c (K)	μ_{Br} (%)		
AN 10	507	8,5	5	2,2	1060	-0,08
AN 15	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 20	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 25	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 30	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 35	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 40	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 45	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 50	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 55	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 60	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 65	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 70	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 75	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 80	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 85	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 90	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 95	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07
AN 100	507	8,5	5	2,2	1060	-0,07

În vederea efectuării unei analize comparative între aceste materiale va rezurge la rapoartele intensităților, respectiv a inducțiilor, conform relațiilor III.24 și respectiv III.25. Indicii privind materialele analizate comparativ corespund celor din tabelul III.10.

$$\frac{I_4}{I_1} = 2,43; \frac{I_5}{I_2} = 2,00; \frac{I_4}{I_3} = 1,20; \frac{I_7}{I_5} = 1,16$$

Pe baza valorilor calculate funcție de inducția remanentă a materialelor magnetice luate în studiu constatăm că, excepție făcînd aliajele metalice, față de toate celelalte materiale, ferita de bariu tip W este superioară calitativ.

Rezultă deci că utilizarea feritei de bariu tip W, ca material magnetic pentru magneti permanenți destinați dispozitivelor magnetoelectrice încorporate în aparatele electrice de măsură și control, aduce îmbunătățiri calitative comparativ cu celelalte materiale magnetice existînd astfel posibilitatea utilizării acestei categorii de magneti și pentru aparate cu clasă de precizie ridicată.

În concluzie, avînd în vedere ansamblul problemelor privind aplicațiile practice ale feritei de bariu tip W elaborată pe baza cercetărilor ale căror rezultate sînt prezentate în prezentul capitol, putem afirma că introducerea ei în circuitul industrial de fabricare a magnetilor ceramici permanenți aduce avantaje tehnico-economice substanțiale iar pentru unele domenii cum este cel al aparatelor de măsură și control se întrevăd perspective largi de aplicare.

De asemenea prin lărgirea sferei de producție a acestui material de la nivelul stației pilot la nivel industrial se poate înlocui în totalitate hexaferita de bariu și-n unele cazuri hexaferita de stronțiu, aceasta din urmă necesitînd materiale inițiale de fabricație din import.

CAPITOLUL AL IV - LEA

CONTRIBUTII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA PROCESULUI TECHNOLOGIC INDUSTRIAL DE FABRICATION A MAGNETILOR CERAMICI PERMANENȚI DIN FERITE DE BARIU

IV.1. Itinerariul tehnologic de fabricare a magnetilor ceramici
Procesul tehnologic industrial de fabricare a magnetilor ceramici aplicat la întreprinderea de Ferite Urziceni a fost preluat în anul 1971 după licența „Flacey”, itinerariul de lucru este prezentat în detaliu în fig.IV.1. Se constată că, în ansamblu, sînt parcurse atât operațiile specifice elaborării materialului magnetic cît și cele specifice elaborării magnetului.

Fiecare operație este caracterizată prin arășii factori de proces și unii dintre aceștia aduc unele deficiențe care se repercutază direct asupra calităților magnetilor.

Operația de măcinare și cea de presare anizotropă se practică în mediu ued lichidul utilizat fiind apa.

Măcinarea uedă se impune dat fiind faptul că este singura metodă productivă în cadrul căreia se poate atinge finețea tehnologică impusă granulelor de pulbere de ferită.

Presarea anizotropă se practică prin aplicarea forței specifice de presare asupra unei suspensii de pulbere de ferită în apă nășită șlac. Utilizarea mediului ued la presare este necesară pentru a reduce frecarea granulelor de pulbere în vederea orientării lor după liniile unui câmp magnetic exterior.

Utilizarea apei în scopurile amintite nu rezolvă problemele corespunzător unor parametrii optimi de lucru deoarece prezența ei aduce unele deficiențe de proces. Totodată fiind necesară eliminarea acesteia în timpul presării pentru a aduce magnetul la o stare de compactizare impusă sînt necesare sisteme de filtrare iar cele utilizate în tehnologia curentă sînt defectuoase.

Pentru optimizarea procesului tehnologic se impune deci concentrarea eforturilor în cercetare în direcția optimizării lichidului pentru șlac paralel cu introducerea unor elemente filtrante cu para-

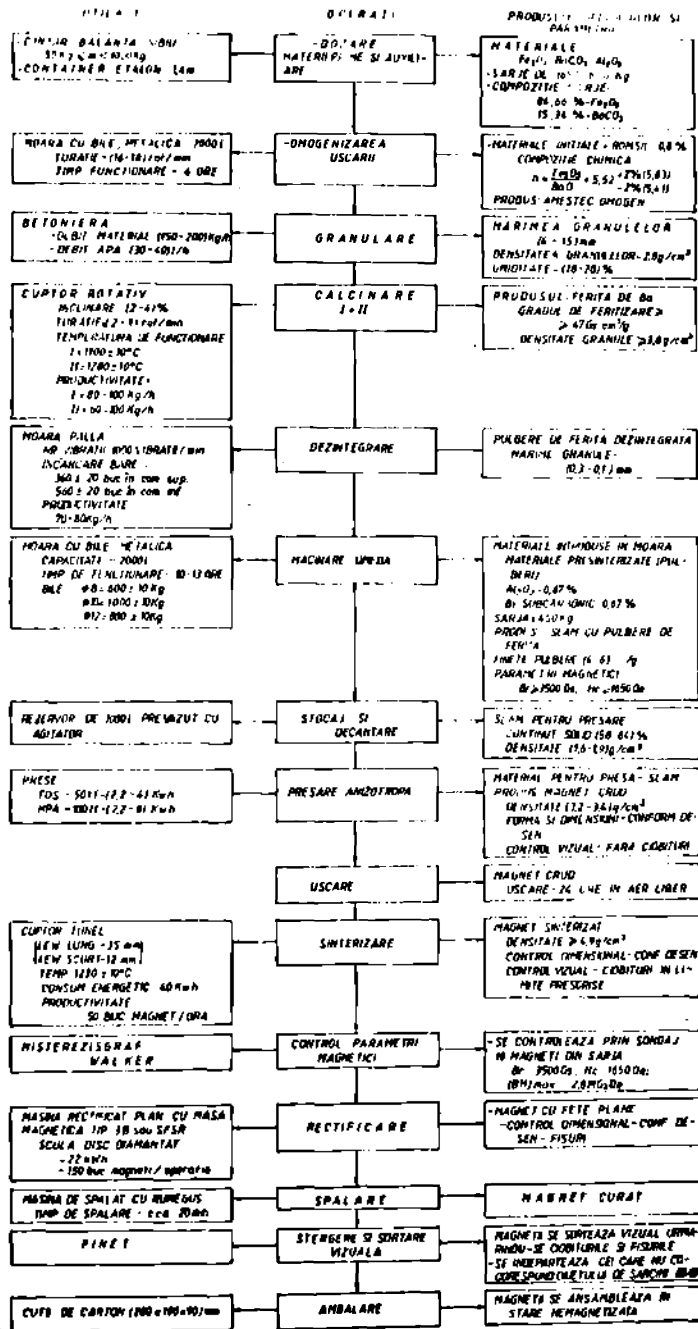


Fig.IV.1 Schema procedului industrial de fabricare a magnetilor ceramici din BaFe₁₂O₁₉

metrii superiori. [111,112]

IV.2. Studii asupra lichidului pentru şlam

Şlamul pentru presarea anizotropă a magnetilor este o suspensie de pulbere fină de ferită în apă. Proporţia în care participă cele două faze conform prescripţiilor tehnologice şi a normelor de control este de: (33-62/solid şi respectiv (33-42) % apă. În afara acestui parametru se mai impune densitatea în limitele (1,6-1,9)g/cm³.

Obţinerea şlamului pentru presare se face în etape progresive pornind de la operaţia de măcinare. Aici conform normei de proces raportul de amestec a solidului şi lichidului este egal cu unitatea, urmează apoi decantarea pentru reducerea conţinutului de apă pînă la atingerea limitelor impuse şlamului pentru presare.

Măcinarea este caracterizată printr-un singur parametru şi anume fineţea pulberii care este exprimată prin suprafaţa specifică măsurată prin metoda BET şi este impusă la (4-6)m²/g. Atingerea acestui parametru se face într-un interval de timp de (10-15) ore ceea ce înseamnă foarte mult, timpul de măcinare prelungit fiind în inconvenient din toate punctele de vedere, pe de-o parte prin impurificarea pulberii şi introducerea unor defecte de reţea ceea ce îi micşorează calităţile magnetice iar, pe de altă parte prin consumul mare de energie şi productivitate scăzută. Eficienţa redusă a apei în ceea ce priveşte durata măcinării se datoreşte faptului că are capacitate redusă de umectare în cazul feritelor ceea ce se repercutează negativ în procesul de divizare fină a materialului.

Implicaţiile utilizării apei ca lichid pentru şlamul destinat presării anizotrope sînt şi mai mari faţă de cele de la măcinare.

Presare anizotropă are anumite particularităţi comparativ cu operaţiile de presare de uz curent în metalurgia pulberilor.

Astfel, pe lângă compactizare, în această operaţie se urmăreşte şi orientarea granulelor de pulbere cu axele de anizotropie magnetocristalină paralele între ele. Acest lucru se realizează dacă în prealabil se aplică un cîmp magnetic exterior suficient de intens (pînă la 20 KDe) pentru a determina rotirea granulelor de pulbere de ferită şi ordonarea lor cu axele de anizotropie paralele cu liniile cîmpului respectiv. În fig. IV.2 este schematizat procesul de orientare, iar în fig. IV.3 este schiţat procedeul şi etapele parcurse într-un ciclu de presare pe presa automată de 100 tf tip H.P.A.

Presarea se aplică asupra unui mediu uscat tocmai în scopul de-a asigura particulelor solide un grad de mobilitate mai mare ca urmare a reducerii frecării dintre ele şi a dispersării lor.

Este necesar deci ca planul să fie cât mai fluidizat pentru a satisface desideratele amintite. Apa simplă utilizată ca lichid

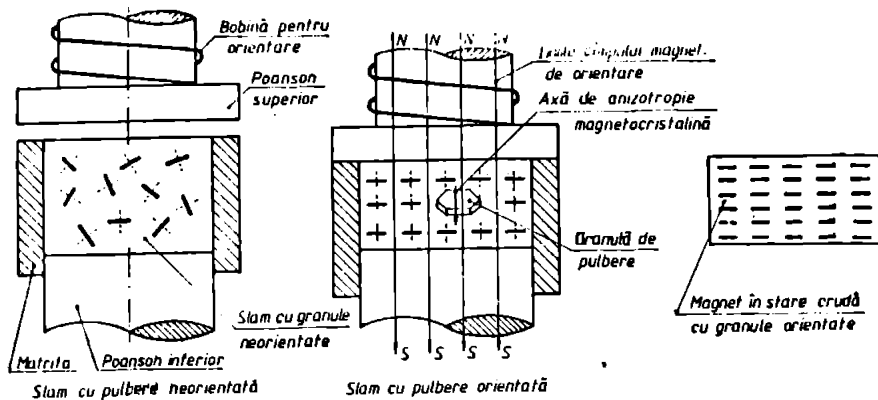


Fig. IV.2
Schematisarea orientării la precarea anizotropă

pentru șlam nu reușește decât în mică măsură să răspundă cerințelor și în plus aduce și o serie de neajunsuri astfel:

- granulele de pulbere în suspensie în apă se încarcă electric prin adsorbirea în suprafață a cationilor monovalenți sau a anionilor (de regulă anioni de oxigen). Particulele devenite ioni monovalenți se mișcă liber în apă și datorită dimensiunilor mari și a sarcinilor mici se resping reciproc ceea ce reduce gradul lor de libertate;

- după măcinare pulberea se încorporează dimensional într-o anumită gamă, de regulă (0,3-1,2) μm . pentru pulberea de hexaferită, respectiv (0,3-1,4) μm în cazul pulberii din ferita W. Particulele cu dimensiunile cele mai mici se aglomerează în apă, aceste aglomerări purtând numele de floculișii fig. IV.4.

Floclulațiile sînt nefavorabile atât în ceea ce privește orientarea cât și prin faptul că la precare făcînd un aranjament de tipul punților de carton (deck of cards) fig. IV.5 generează structuri poroase.

- conținutul de apă în șlam determină volumul de umplere al matricei care, la rîndul lui are implicații majore în ceea ce privește procesul de orientare. Dacă considerăm un magnet tip segment fig. IV.6 se impune orientarea radială. Din figură se observă că în cazul în

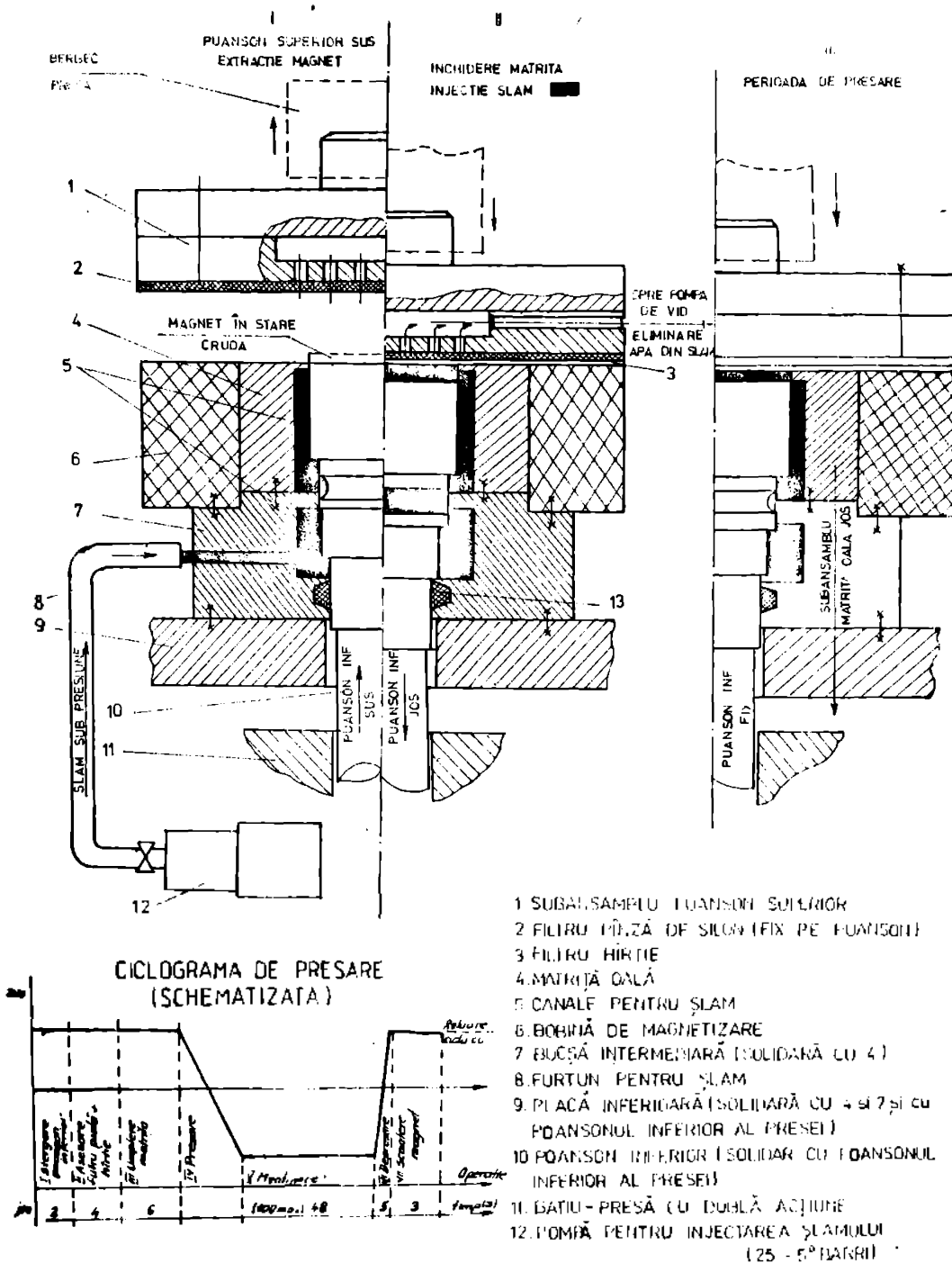


Fig.IV.3 Etapele presării anizotrope pe preșele semi-automate H.P.A.

care volumul de umplere al cavității matriței este mare, câmpul magnetic exterior necesar pentru orientarea grațulelor fiind aplicat

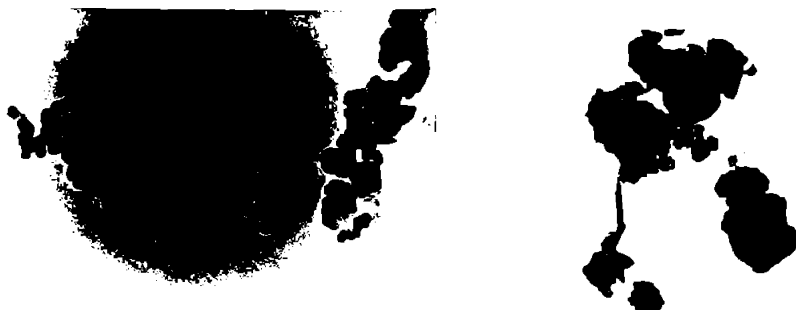


Fig. IV.4
Zone cu floculații în șlam

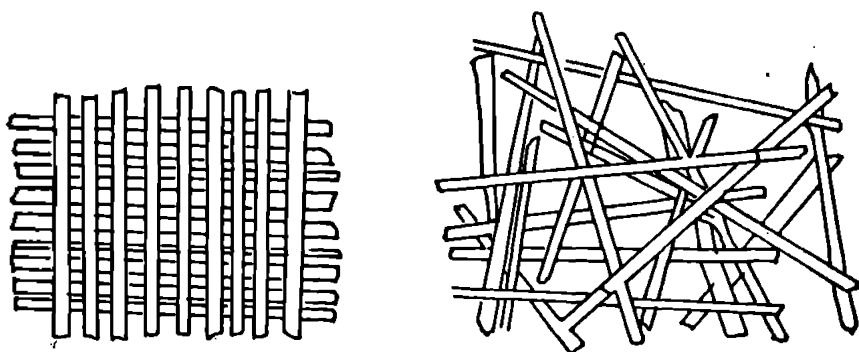
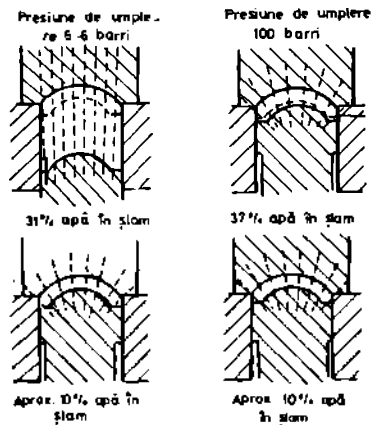


Fig. IV.5
Aranjamente tip punți de carton



după injectarea șlamului (cielograma din fig. IV.2) granulele de ferită se vor orienta conform liniilor de câmp, orice modificare ulterioară (în timpul presării) fiind nesemnificativă.

Dar se constată în aceeași figură că deosebirea la presare prin coborârea matriței și reducerea volumului presatului liniile de câmp magnetice încep să se dispună radial deci conform cu orientarea corectă în segment. Întrucât în această etapă nu se mai produc modificări esențiale în orientarea granulelor, magnetul va avea o structură de anizotropie defectuoasă.

Dacă volumul de umplere este mic ceea ce presupune reducerea conținutului de apă din șlam, peansoanele fiind mai apropiate, orientarea liniilor de câmp va fi radială din momentul în care se injectează șlamul în matriță și va determina orientarea corectă a granulelor de pulbere.

După unii autori [59] reducerea apei din șlam până la 10% ar fi posibilă în condițiile în care presiunea de injectare a șlamului ar crește de la 30 de ata la (100-150) ata.

Chiar dacă acest lucru este posibil intervin dezavantaje din alte puncte de vedere. Șlamul fiind foarte abraziv datorită durității granulelor de ferită peste 900 HV [121] la presiuni mari viteza de circulație și densitatea suspensiei fiind mare procesele de eroziune a elementelor componente a sistemului de transport a șlamului în cuibul matriței sînt foarte accentuate. Totodată fiind vorba de presiuni mari se impun măsuri speciale pentru etanșare și adoptarea unor materiale rezistente la astfel de solicitări.

Întrucât conținutul de apă din șlam este dictat de fluiditatea pe care trebuie să-o aibă șlamul, considerăm că este mai avantajos ca reducerea conținutului de lichid din șlam să se facă ca urmare a introducerii unor substanțe cu caracter fluidizant.

Avînd în vedere aspectele legate de deficiențele rezultate ca urmare a utilizării numai a apei ca lichid pentru șlam s-au orientat cercetările înspre găsirea unor substanțe de aditivare care să ducă la creșterea fluidității șlamului și să aibă un caracter dispersant.

IV.2.1. Studii asupra procesului de aditivare

Aditivarea lichidelor în general constă în introducerea în solvent a unei substanțe miscibile, în proporție minoritară care împreună cu solventul formează o soluție cu proprietăți corespunzătoare scopului urmărit.

În cazul șlamului din ferite soluția trebuie să aibă bune ca-

caracteristicii de umectare dar în același timp trebuie să fie și un foarte bun fluidizant.

Intrucât caracteristicile amintite sînt dependente de procesele fizico-chimice care se produc în suprafața de separație solid-lichid se impune să stabilim ce transformări trebuie să se producă în aceste zone pentru atingerea scopului urmărit.

Orice suprafață de separație dintre două faze prezintă forțe necompensate din acest motiv stratul superficial este mai bogat energetic. Rezerva de energie poartă numele de energie liberă superficială ΔF_s și este dată de relația :

$$\Delta F_s = \sigma \cdot S \quad (IV.1)$$

în care: σ - reprezintă tensiunea superficială (erg/cm²);

S - reprezintă unitatea de suprafață (cm²).

Deci tensiunea superficială σ reprezintă raportul dintre cossul de energie liberă ΔF_s și unitatea de suprafață.

Din punct de vedere termodinamic stabilitatea sistemului depinde de tensiunea superficială de la limita fază dispersată (granulă) - mediu de dispersie (apă) și suprafața totală (dS) dintre cele două faze):

$$dF_s = \sigma dS + S d\sigma \quad (IV.2)$$

Spontan energia liberă scade, deci $dF_s < 0$. Dacă suprafața S rămîne constantă, pentru ca $dF_s < 0$ trebuie ca $S d\sigma < 0$ și cum S este un număr pozitiv rezultă că $d\sigma < 0$.

Tendința de micșorare a tensiunii superficiale determină apariția fenomenelor de suprafață astfel că suprafața de separație de la limita fazelor devine sediul transformărilor care se produc în sistemele eterogene.

Dacă intervenim în solvent (apă) cu o substanță și dacă tensiunea superficială a soluției se micșorează odată cu creșterea concentrației „c” în substanța respectivă, $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, substanța se adsorbe în suprafața de separație și se numește substanță tensioactivă.

Substanțele tensioactive au moleculele cu structură asimetrică fiind formate dintr-un rest lung de hidrocarburi cu proprietăți hidrofobe (se notează cu linie —) și una sau mai multe grupări polare cu caracter hidrofil (notate cu cerc ○). În ansamblu moleculele substanțelor tensioactive se reprezintă prin simbolul —○. Introduse în apă moleculele de substanță tensioactivă se adsorb fiind orientate înspre fazele similare adică cu gruparea polară (hidrofilă) în apă și cu cea nepolară în aer figura IV.7.

În cazul în care în soluția aditivată cu substanță tensioactivă se găsesc granule de pulbere de solid forțele de adesiune sînt

dispersate prin adsorbirea în suprafața lichidului a grupării hidrofili iar pe suprafața granulei se vor adsorbi grupările hidro-

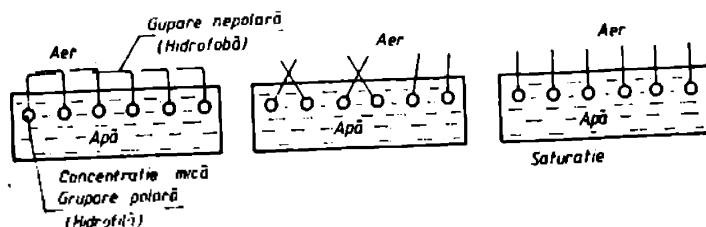


Fig. IV.7
Orientarea grupărilor substanței tensioactive
în apă

fobe. În felul acesta se asigură o bună fluiditate a șlamului.

În concluzie rezultă că pentru aditivarea apei pentru șlam este necesar să intervină cu o substanță tensioactivă.

Pentru experimentări s-a ales lignina, unul dintre motivele care a determinat această opțiune fiind determinat de faptul că, rezultând ea de,eu la prelucrarea celulozei este ieftină și ușor accesibilă. Lignina este o substanță de tip polimer cu masă moleculară mare cu structură tridimensională în care macromolecula este înconjurată de numeroase grupări polare cu valori diferite ale momentelor de dipol. Prin intermediul grupărilor polare are loc adsorbția moleculelor pe suprafața granulei de pulbere căreia îi dă caracter hidrofil mărind în felul acesta fluiditatea șlamului.

Principalele caracteristici ale substanței aleasă pentru experimentări sunt: densitatea = $(0,55-0,65)g/cm^3$; conținutul în Na = 0,62 %; conținutul în Ca = 0,004 %; conținutul în Mg = 0,002 %; conținutul în Cu = 0,03 %; conținutul în ioni de sulf = (2,4-4) %.

Soluțiile s-au preparat în plăci de concentrații (1,00-4) % lignină raportat la cantitatea de material solid din șlam iar ca solvent s-a folosit apa distilată pentru a verifica reproductibilitatea rezultatelor și respectiv apa curentă proveniență I. Ferite Urziceni. Unele materiale pentru cercetare cum este cazul apei și anumite condiții de lucru de exemplu temperatura șlamului s-au cercetat corespunzător condițiilor din I. Ferite Urziceni întrucât experimentările s-au desfășurat pe baza unui contract de cercetare vizând optimizarea tehnologiei de fabricație a magnetilor [112] .

Determinarea tensiunilor superficiale ale soluțiilor s-a făcut

cu stalagmometrul lui TRAMER pe baza relației :

$$\sigma_x = \sigma_a \frac{d_x \cdot n_a}{d_a \cdot n_x} \quad (IV.3)$$

în care: σ_x - tensiunea superficială a soluției (erg/cm^2); σ_a - tensiunea superficială a apei (erg/cm^2); d_x - densitatea soluției (g/cm^3); d_a - densitatea apei (g/cm^3); n_x - numărul de picături de apă din volumul V al stalagmometrului și n_a - numărul de picături de soluție din același volum.

În graficul din fig. IV.3 sînt interpretate grafic rezultatele obținute în cazul soluțiilor avînd drept solvent apă distilată, iar în fig. IV.9 sînt interpretate valorile determinate în cazul soluțiilor avînd drept solvent apă industrială.

Graficele trasate în fig. IV.9 sînt corespunzătoare măsurătorilor efectuate pe soluții formate cu apă curentă colectată zilnic într-o perioadă de 12 zile. Deci fiecare punct reprezintă media a 12 măsurători. Probele corespunzătoare celor 12 zile au prezentat fluctuații privind tensiunea superficială în limitele minim-maxim $-(2,5-4,3) \%$ iar media lor a fost de $2,76 \%$.

Temperaturile la care s-a determinat tensiunea superficială corespund intervalului minim-maxim, cele două extreme s-au obținut ca medii ale valorilor determinate în toate cele patru anotimpuri ale anului. Valorile termice reprezintă temperatura șlamului măsurată în rezervoarele de stocaj ale preselor.

În tabelul IV.1 sînt sistematizate datele extrase din graficele reprezentate în fig. IV.8 și IV.9.

Tabelul IV.1

**Rezultatele determinărilor experimentale
la aditivarea apei cu lignină**

Temperatura (°C)	Soluție apă distilată și lignină				Soluție apă curentă și lignină				Abateri între cele două soluții		Soluție apă distilată + 2,8% lignină		Soluție apă curentă + 2,8% lignină	
	σ_{max} erg/cm ²	σ_{min} erg/cm ²	$\Delta\sigma$ erg/cm ²	$\Delta\sigma$ [%]	σ_{max} erg/cm ²	σ_{min} erg/cm ²	$\Delta\sigma$ erg/cm ²	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\sigma_{max}$ [%]	$\Delta\sigma_{min}$ [%]	$\sigma_{2,8}$ erg/cm ²	$\Delta\sigma$ [%]	$\sigma_{2,8}$ erg/cm ²	$\Delta\sigma$ [%]
20	36,46	1,25	2151	2,25	37,50	1,20	2359	2,59	2,78	8,82	25,00	3,96	26,19	9,93
25	31,67	1,10	23,57	2,75	35,65	1,32	25,32	2,79	2,75	6,92	23,60	5,13	23,32	0,0
30	37,29	1,00	23,6	3,00	37,93	1,00	24,67	3,00	1,68	6,12	24,67	6,12	26,41	6,51
35	36,00	1,00	25,94	3,00	37,14	4,00	27,15	3,00	3,07	4,46	26,63	2,59	28,36	4,27
Valori medii [%]	36,70		23,54		37,05		25,18		2,57	6,58	24,47	3,2	26,57	6,19

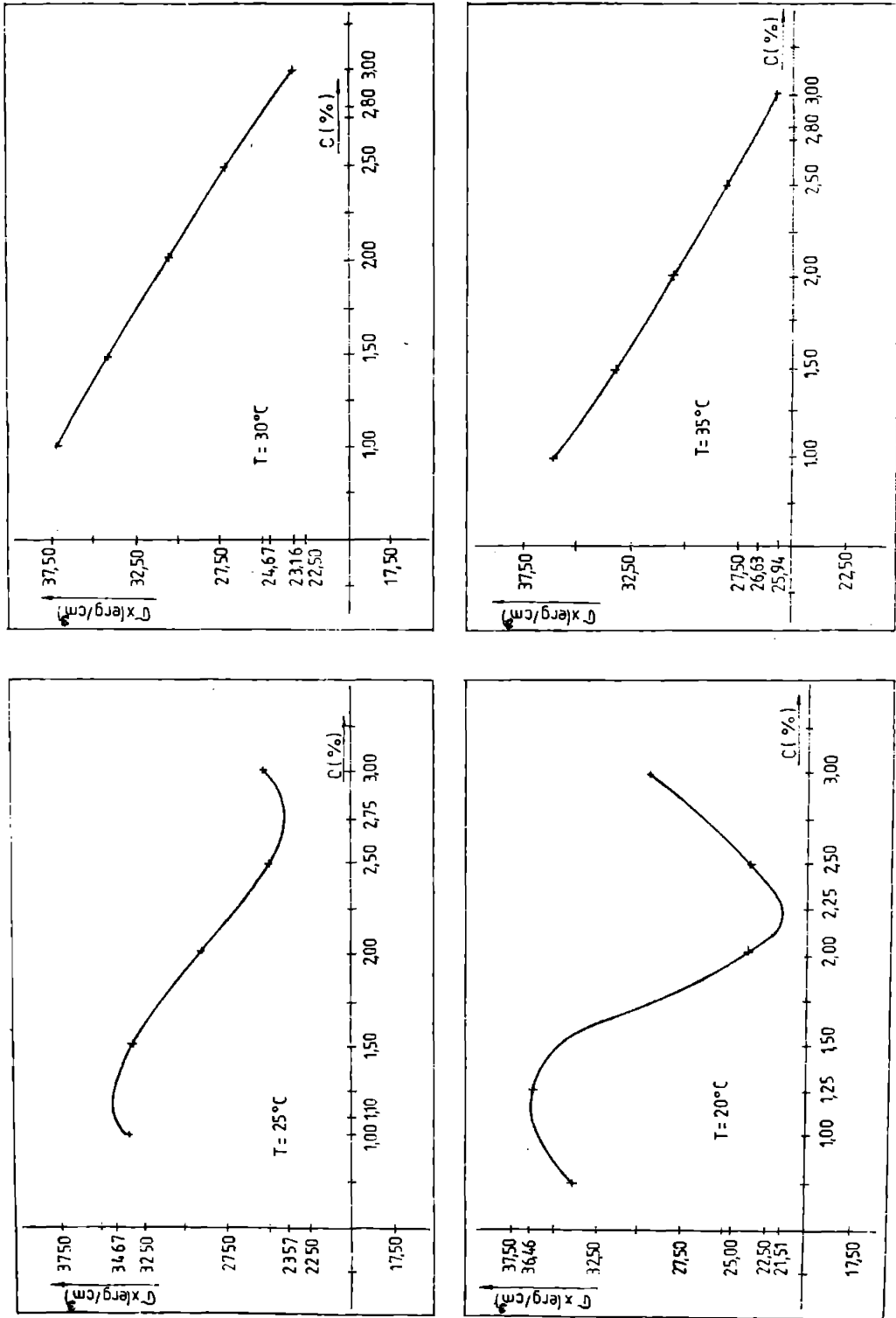


Fig. IV.6 Valorile tensiunii superficiale a soluției de apă distilată aditivată cu lignină

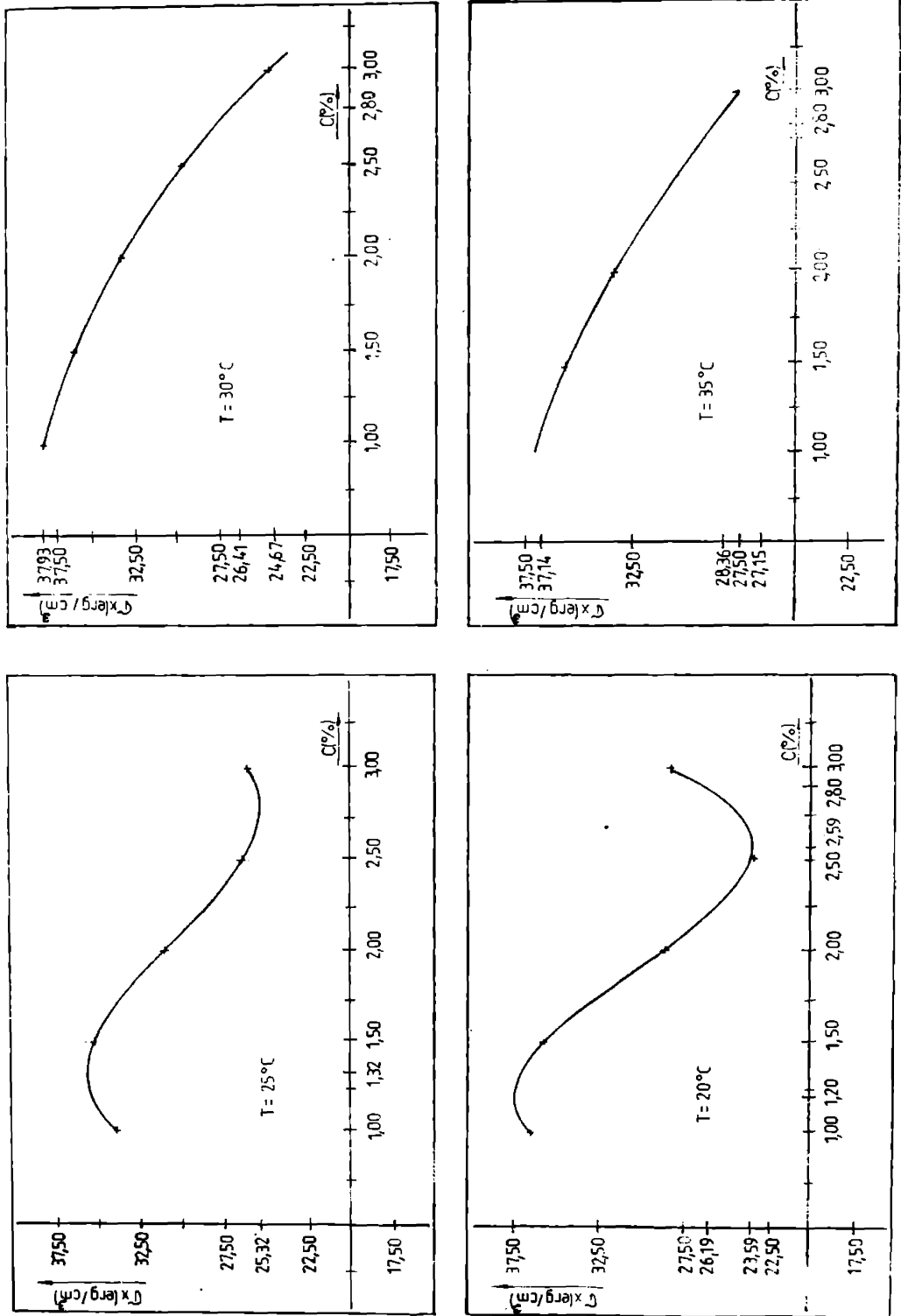


Fig.IV.9 Valorile tensiunii superficiale a soluției de apă curentă aditivată cu lignină

Din analiza datelor rezultă următoarele:

- media abaterilor de la diferite temperaturi corespunzătoare valorilor celor mai mari ale tensiunii superficiale este de 2,57 %, cea mai mare înregistrându-se la temperatura de 55°C și anume 3,07%.

Este necesară precizarea că valorile calculate ale abaterilor se referă la diferențele prelucrate procentual între tensiunile superficiale determinate în soluțiile cu apă distilată și emulsiunile lor conținând apă curentă :

- media abaterilor pentru valorile cele mai mici ale tensiunilor superficiale este de 6,58 %, diferența cea mai mare fiind la temperatura de 20°C și anume 8,32 % ;

- concentrațiile în lignină ale soluțiilor pentru care s-au determinat valori maxime, respectiv minime ale tensiunilor superficiale la cele patru temperaturi, diferă de la o temperatură la alta. Întrucât în mediul industrial (în hala de presare) nu se poate asigura o atmosferă termostată, s-au determinat concentrațiile cărora le corespund cele mai mici valori ale tensiunii superficiale pentru fiecare temperatură în parte și s-a făcut o medie a lor. În cazul soluțiilor cu apă curentă media concentrațiilor este de 2,30 %;

- s-au determinat cu ajutorul graficelor valorile tensiunilor superficiale ale soluțiilor cu concentrația de 2,30 % lignină la diferite temperaturi. Din tabel rezultă că valoarea medie a acestora este de 26,57 % în cazul soluției cu apă curentă.

Aceasta reprezintă o abatere de 11,22% față de valoarea cea mai mică a tensiunii superficiale dintre cele determinate la cele 4 temperaturi (23,32 erg/cm² la 20°C).

În continuare s-a urmărit influența prezenței aditivului în lichidul pentru plam, cercetările fiind axate pe operația de măcinare respectiv presare.

IV.2.2 Efectele utilizării lichidului aditivat în operația de măcinare umedă

S-a urmărit în ce măsură prezența aditivului are influență asupra timpului de presare în sensul mășorării acestuia. În consecință, s-au supus măcinării pulberi dezintegrate de hexaferită și de ferită W și s-au determinat caracteristicile morfologice ale pulberilor în intervale egale de timp de măcinare, până la atingerea condițiilor impuse privind finetea acestora și anume $S_{BET} = (4-6)m^2/g$.

Este necesară precizarea că experimentările s-au realizat în stație pilot și deci s-au simulat condițiile de lucru de la I. Ferite Urziceni. În acest context cantitatea de lichid utilizată la măcinare

este mai mare față de cea conținută în planul de presare, astfel că, ținând seama că s-au introdus la fiecare măcinare 25 Kg ferită și că la această cantitate îi corespund 2,8 % lignină, trebuie să aditivăm apa cu 0,7 l din această substanță. Intrucât raportul solid/lichid la măcinare este una și ținând seama că, după măcinare și decantare urmează să obținem șlam cu 60 % solid, s-au calculat corecțiile de aditivare și s-au mai adăugat 0,5 l de lignină.

Deasemenea se mai impune precizarea că valorile tensiunilor superficiale ale soluției la un moment dat în moară diferă de cele determinate, pentru că după un anumit timp de măcinare se ajunge la temperaturi de peste 90°C datorită energiei degajată prin ciocnirile care au loc și la care avem alte valori ale tensiunii superficiale. Intrucât într-un proces tehnologic schimbarea soluțiilor este incomodă, am studiat la măcinare numai efectul prezentei substanței aditive, procentul de participare al acesteia fiind cel corespunzător planului de presare.

S-a lucrat cu o moară cu bile tip METALICA de 100 de litri cu turația de 16 rot/min care a fost învârtită astfel: 25 Kg pulbere de ferită, 25 l substanță aditivată (sau apă); 30 Kg bile / 8 mm; 50 Kg bile / 10 mm și 40 Kg bile / 12 mm.

Din fiecare porție de material s-au făcut câte 3 măcinări rezultatele experimentale corespunzând mediei valorilor determinate în cele trei măcinări.

IV.2.3. Studii asupra timpului de măcinare și a caracteristicilor morfologice ale pulberilor

La măcinare s-a pornit de la următoarele pulberi :

- hexaferita de bariu cu magnetizare la saturație după presinterezare $\bar{V}_S = 68,4 \text{ Gcm}^3/\text{g}$, iar după desintegrare $\bar{V}_S = 64,77 \text{ Gcm}^3/\text{g}$;
- ferita de bariu W cu magnetizarea la saturație după presinterezare $\bar{V}_S = 71,99 \text{ Gcm}^3/\text{g}$ iar după dezintegrare $\bar{V}_S = 69,72 \text{ Gcm}^3/\text{g}$.

S-au analizat perioadele de măcinare până la atingerea finetii corespunzătoare a pulberilor și anume $(4-6) \mu^2/\text{g}$ folosind ca lichid de măcinare apă și respectiv soluția aditivată.

În tabelul IV.2 și graficul din figura IV.10 sînt trecute valorile suprafeței specifice determinate pentru pulberile luate în studiu la diferiți timpi de măcinare, iar în figura IV.11 și IV.12 este reprezentată evoluția densităților netesată respectiv tesată ale aceluși pulberi.

Constatăm că în primele patru ore de măcinare nu intervin diferențe semnificative în evoluția finisării pulberilor, în schimb, după această perioadă, pulberile măcinate în substanță aditivată încep să-și

mărească gradul de finete într-un timp mult mai scurt comparativ cu cele măcinate în apă. Acest lucru este confirmat și de dimensiunile

Tabelul IV.2

Parametrii morfologici ai pulberilor la măcinare

MEDIU DE MĂCINARE	MATERIAL	PARAMETRU	TIMP DE MĂCINARE (ORE)					
			2	4	6	8	10	12
APĂ	FERITĂ	S_{90} (m μ)	2,07	2,45	3,00	3,50	3,80	4,06
		DN (g/cm 3)	1,42	1,11	1,23	1,25	1,26	1,26
		DI (g/cm 3)	1,80	1,51	1,44	1,42	1,41	1,41
SOLUȚIE ADITIVĂ	FERITĂ	S_{90} (m μ)	2,23	2,24	4,12	4,42	5,24	5,84
		DN (g/cm 3)	1,43	1,28	1,25	1,20	1,20	1,18
		DI (g/cm 3)	1,80	1,68	1,44	1,36	1,36	1,34
AM	FERITĂ	S_{90} (m μ)	1,82	1,54	1,64	1,41	1,38	1,31
		DN (g/cm 3)	1,44	1,38	1,23	1,22	1,21	1,21
		DI (g/cm 3)	1,58	1,50	1,41	1,40	1,39	1,38
SOLUȚIE ADITIVĂ	FERITĂ	S_{90} (m μ)	1,81	1,32	4,08	4,79	5,36	5,82
		DN (g/cm 3)	1,44	1,31	1,22	1,22	1,24	1,20
		DI (g/cm 3)	1,46	1,50	1,44	1,38	1,31	1,32

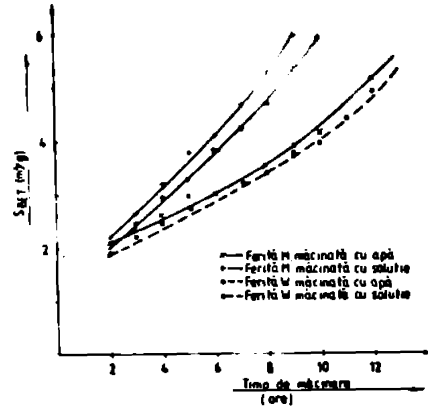


Fig. IV.10
Evoluția valorilor suprafeței specifice cu timpul de măcinare

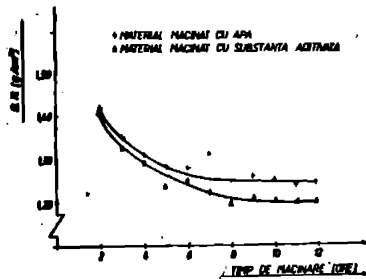


Fig. IV.11
Evoluția densității măsate cu timpul de măcinare

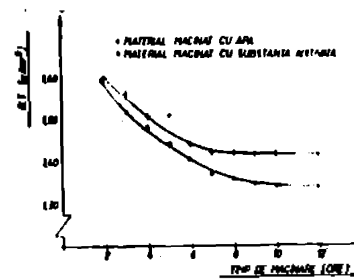


Fig. IV.12
Evoluția densității măsate cu timpul de măcinare

lor. În figurile IV.13 - IV.19 sînt prezentate microfotografiile pulberilor în diferite etape ale măcinării iar în anexele IV.1-IV.6 sînt redată distribuțiile granulometrice ale acestor pulberi. Și din aceste materiale grafice rezultă că gradul de finisare începe să se accentueze după primele 4 ore de măcinare în cazul materialelor măcinate cu soluție aditivă comparativ cu cele măcinate în apă.

Particularitățile măcinării în soluție aditivă pot fi puse pe seama faptului că, odată cu creșterea gradului de divizare (micșorarea prin spargere a granulelor), fragmentele de pulbere rezultate fiind poroase, adsorbția în suprafața lor a substanței tensioactive se face mult mai ușor favorizându-se astfel măcinarea. Probabil că porii deschiși ai fragmentelor de material imediat după spargere fiind în număr mare permit pătrunderea lichidului prin grupările lor

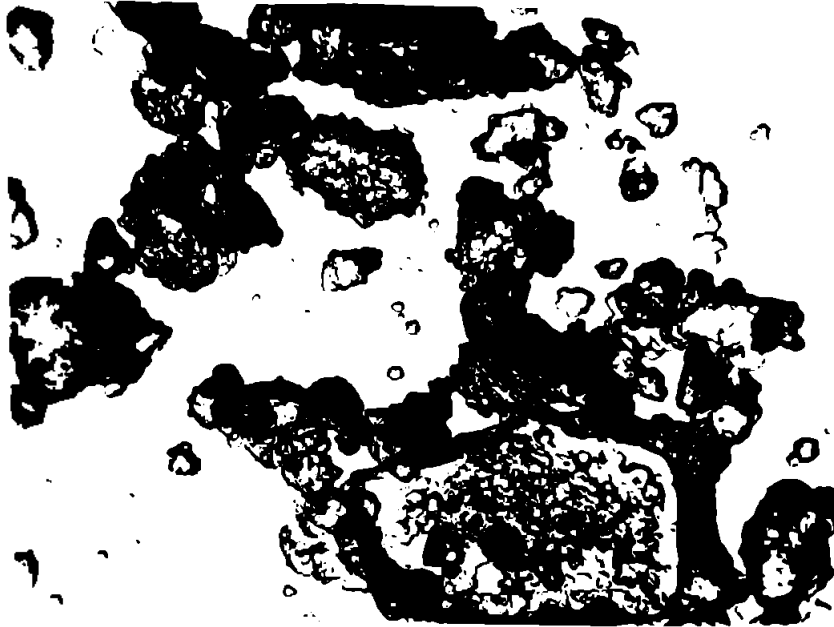


Fig.IV.13 EM(30.000x) Pulbere măcinată
2 ore în apă

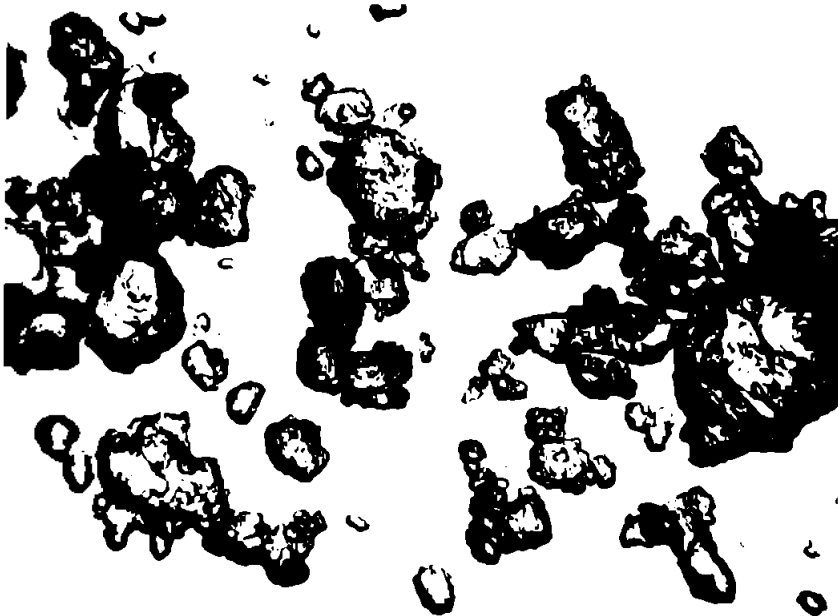


Fig.IV.14 TEM(30.000x) Pulbere măcinată
2 ore în soluție editivă

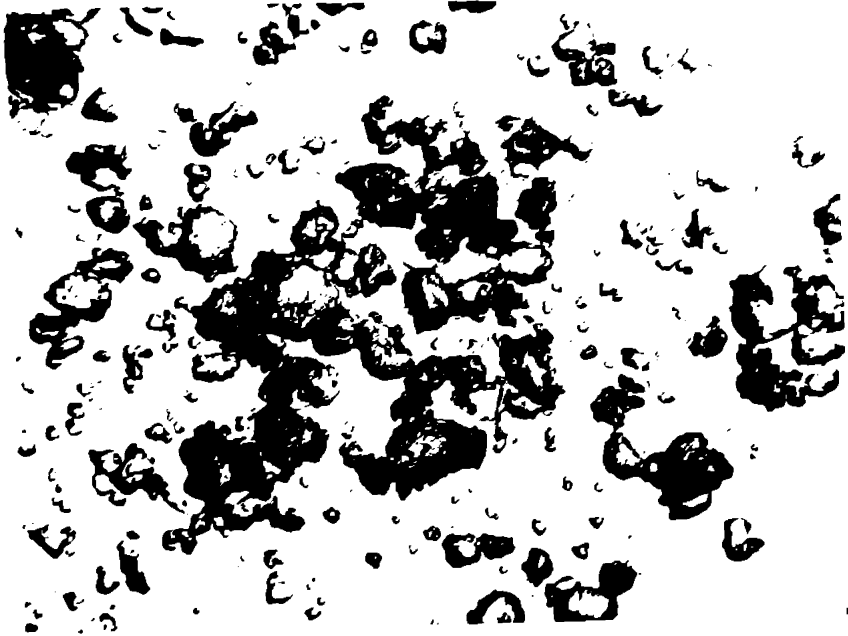


Fig.IV.15 TEM(30.000x) Pulbere măcinată
6 ore în apă

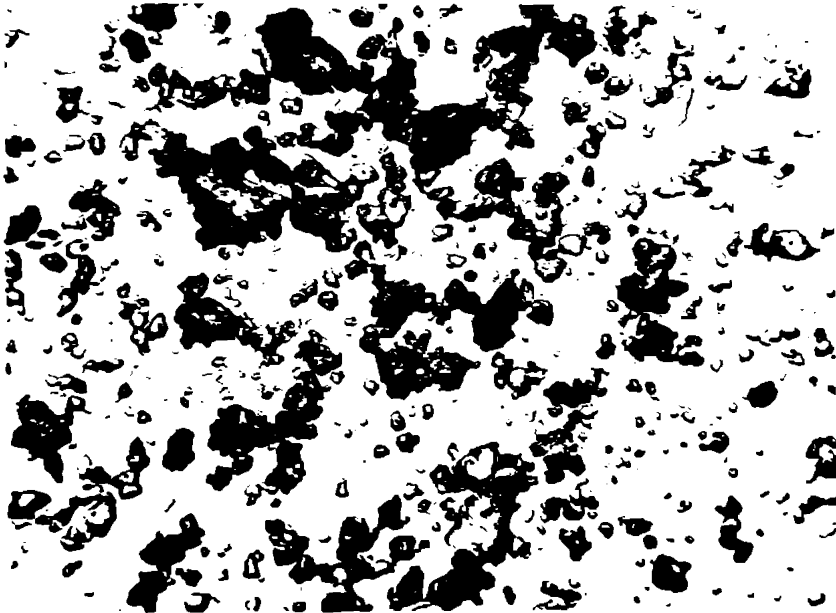


Fig.IV.16 TEM(30.000x) Pulbere măcinată
6 ore în soluție aditivată

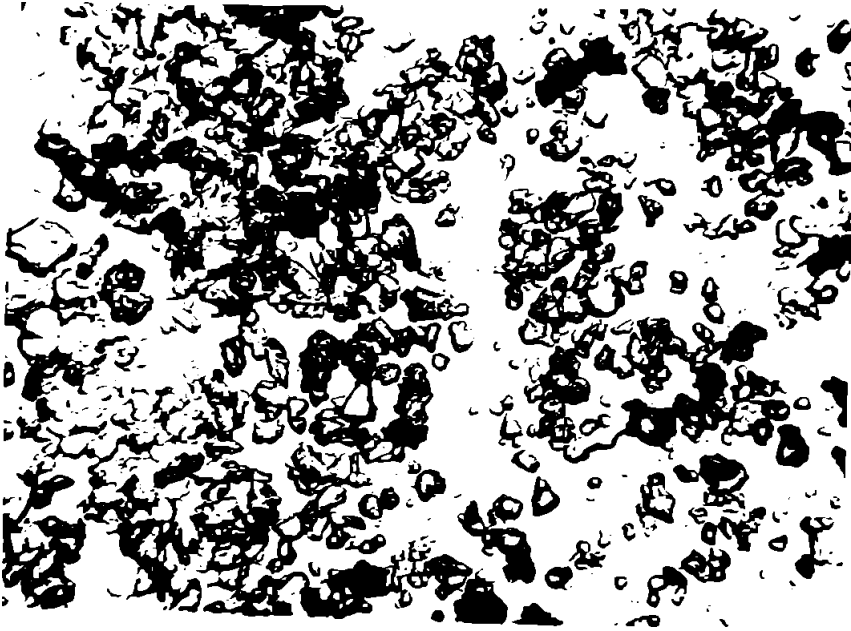


Fig. IV.17 TEM(30.000x) Pulbere măcinată
8 ore în soluție edditivă

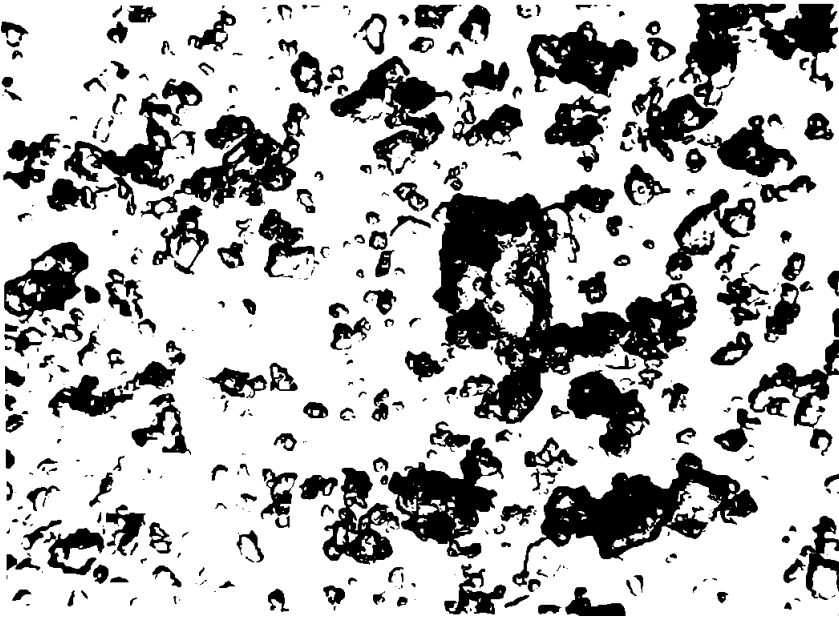


Fig. IV.18 TEM(30.000x) Pulbere măcinată
8 ore în apă

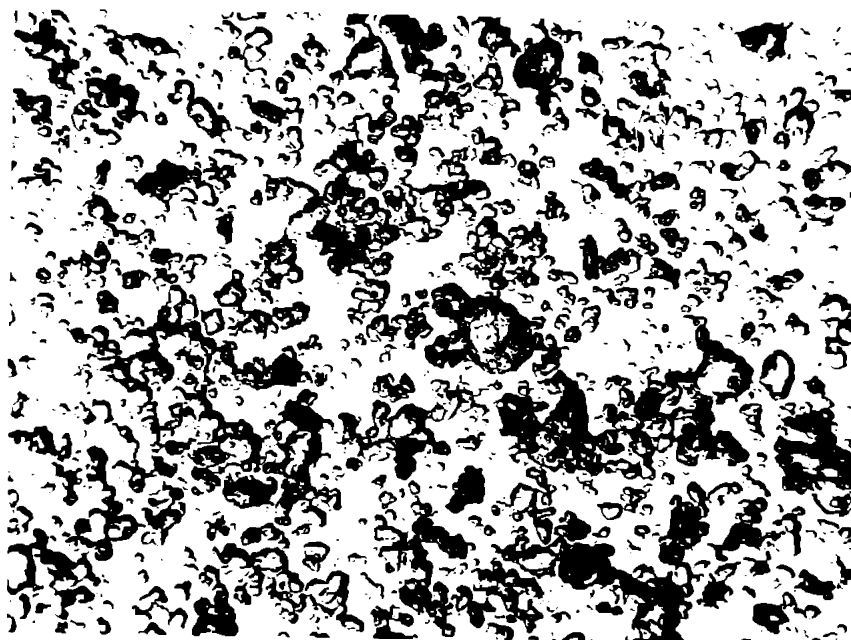


Fig. IV.19 T.M (30.000 x) Pulbere măcinată
12 ore în apă

hidrofobe în granulele de pulbere iar ciocnirea cu bilele, fisurarea și spargerea granulelor se face mai ușor datorită presiunii pe care o exercită lichidul din pori.

IV.2.4. Studii asupra cristalinității pulberilor rezultate la măcinare

Divizarea fină a feritelor în perioada de măcinare se realizează ca urmare a impactului cu bilele din moară ceea ce determină practic procesul de sfărâmare.

În paralel, impactul cu bilele determină degajarea de energie, care este absorbită parțial în rețeaua cristalină a materialului supus măcinării, determinând perturbări în aranjamentul ordonat al edificiului cristalin. Aceste perturbări sînt cu atât mai accentuate cu cît cantitatea de energie degajată la măcinare și absorbită în material este mai mare, proces care în ultima instanță, este strict dependent de timpul de măcinare.

Un număr mare de autori [30, 50, 70, 83, 84, 193] demonstrează acest lucru prin faptul că, dacă se analizează comparativ caracteristicile magnetice ale pulberilor după măcinare paralel cu caracteristicile aceluiași pulberi dar în urma unui tratament termic de recălcare timp de 2 ore la $(920-950)^{\circ}\text{C}$, se constată o ameliorare a ca -

Caracteristicilor magnetice corespundăteare pulberilor după tratamentul termic. Acest efect este pus pe seama faptului că, prin tratamentul termic de recăzere se reduce nivelul de energie liberă apropiindu-se de echilibru ca urmare a reducerii parțiale a tensiunilor determinate de absorbția de către material a unei părți din energia degajată în procesul de măcinare.

Deteriorarea caracteristicilor magnetice ale pulberilor de ferită ca urmare a procesului descris aduce dezavantaje în special prin prisma faptului că în operația ulterioară și anume presarea anizotropă, orientarea nu se va face în condiții corespunzătoare fiind afectat gradul de orientare cu efecte privind obținerea magnetilor cu caracteristici magnetice mai scăzute.

Ameliorarea proprietăților magnetice ale pulberilor de ferită prin aplicarea tratamentului termic de recăzere după măcinare nu este practic posibilă din motive tehnice, aglomerarea granulelor la încălzire și menținere, și economice prin consumul de energie și timp.

Rezultă deci că este important ca, după măcinare, pulberea obținută să prezinte un procent cât mai redus de defecte, astfel ca proprietățile magnetice să fie cât mai puțin afectate.

Dată fiind importanța deosebită pe care o prezintă perturbările introduse în edificiul cristalin al materialului magnetic oxidic la măcinare se impune o analiză atentă a acestui proces cu scopul principal de a reduce timpul de măcinare și, în consecință cantitatea de energie disipată în material.

În literatura de specialitate privind difracția de raze X [13] se fac precizări privind posibilitățile de determinare calitativă și cantitativă în analiza structurală a policristalelor prin metode specifice cum este metoda Debye-Scherrer. În acest context se precizează că perturbările introduse în edificiul cristalin al unei substanțe ca urmare a unor tratamente (termice și/sau mecanice) aplicate acesteia pot fi direct corelate cu tensiunile reziduale induse. După modul în care tensiunile respective se extind în volumul corpului cristalin ele se împart în trei categorii; tensiunile de ordinul 1 având raza de acțiune de ordinul de mărime al dimensiunilor microscopice ale corpului; tensiunile de ordinul 2 care sînt definite în fiecare cristalit și sînt limitate la dimensi de la cîteva celule elementare pînă la volumul unui cristalit; tensiunile de ordinul 3 care se corelează cu modificarea în fiecare cristalit a distribuțiilor regulate a grupelor restrinse de atomi. Prin urmare, intrucît fiecare tip de tensiune reziduală îi corespunde o anumită schimbare structurală și

spectrele de difracție ale razelor X vor suferi modificări comparativ cu imaginea caracteristică a serpușii netensionată.

Principala problemă privind determinările calitative dar mai ales cantitative privind starea de tensiuni din edificiul cristalin al granulelor de pulbere de ferită rezultate la măcinare rezidă din faptul că, de fapt, intervine o suprapunere a tensiunilor din cele trei categorii astfel că dificultățile de determinare pe baza imaginilor de difracție de raze X devine aproape imposibilă dacă ținem seama că pentru tensiunile aparținând fiecărui ordin intervin modificări și parametrii specifici de determinare. Aceștia, după cum se va vedea se identifică în ansamblu, în cadrul cercetărilor experimentale care urmează.

În acest sens trebuie avut în vedere că în ceea ce privește tensiunile de ordinul 1, ele sînt caracterizate de faptul că determină modificări ale unghiului Bragg. Astfel ținînd seama de legea lui Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (IV.4)$$

în care: d - distanța interplanară; θ - unghiul lui Bragg - lungimea de undă a radiației, rezultă:

$$\Delta \theta = - \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \operatorname{tg} \theta \quad (IV.5)$$

astfel că, în prezența unei tensiuni σ și ținînd seama de modulul de elasticitate E și coeficientul lui Poisson ν , al materialului se obține modificarea unghiului Bragg $\Delta \theta$, determinat de micșorarea d a distanței interplanare ca urmare a acțiunii tensiunii σ .

$$\Delta \theta = \nu \frac{\sigma}{E} \operatorname{tg} \theta \quad (IV.6)$$

Din această relație rezultă că acțiunea tensiunii σ determină pentru fiecare linie de difracție o abatere unghiulară $\Delta \theta$ care poate constitui un mod de determinare al tensiunii.

Problemele privind tensiunile de ordinul 2 pot fi considerate ca cele mai importante din punctul de vedere al efectelor măcinării deoarece aceste tensiuni sînt definite în fiecare cristalit și prin urmare au influențe în ceea ce privește dimensiunile cristalitelor.

În acest context, Scherrer a stabilit o relație de determinare a dimensiunii medii a cristalitelor dacă această dimensiune nu depășește 10^{-4} cm și anume:

$$2 \cdot 2 \varepsilon_{1/2} = \beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \quad (IV.7)$$

în care: $2 \varepsilon_{1/2}$ este amplitudinea liniei de difracție măsurată în

jumătate înălțimii ei; β reprezintă lățimea liniei de difracție măsurată la jumătate înălțimii ei; K reprezintă o constantă de formă depinzând de forma cristalitului, de indicii h, k, l caracteristici liniei de difracție și de măsurile de definire ale lui β și D ; λ reprezintă lungimea de undă a radiației $D_{p, d_{hkl}}$; d_{hkl} reprezintă dimensiunea cristalitului măsurată pe direcția normală a planelor cristalografice de indicii (h, k, l) cu distanța interplanară d_{hkl} și în număr de p plane cristalografice; θ reprezintă unghiul lui Bragg corespunzător radiației cu lungimea de undă λ .

Intrucât prin procesul de măcinare are loc și o sfărâmare a cristalitului din care este constituit pelicristalul de forită, atunci pe baza relației (IV.7) putem spune că lățimea observată a liniilor de difracție determinată de acest proces ar trebui să fie proporțională cu $\lambda / \cos \theta$. În realitate studiile experimentale au arătat că lățirile liniilor de difracție sunt proporționale cu $\tan \theta$ și nu depind de lungimea de undă a radiației incidente. Acest lucru este explicabil dacă se admite că fiecare cristalit având valori proprii ale distanțelor interplanare, lățirea liniei de difracție este produsă de faptul că, cristalitului este deformat sub acțiunea tensiunilor de ordinul 2.

Referitor la tensiunile de ordinul 3 ele se localizează cel mai des în planele de alunecare care apar în structura cristalitului prin impactul cu bilele de măcinare și în consecință sunt direct corelate cu dislocațiile produse pe această cale în rețeaua cristalină. Deformările structurale determinate de prezența acestor tensiuni afectează imaginea de difracție caracteristică în mod analog cu cea determinată de mișcarea de agitație termică într-un cristal, deoarece aceste deformări constau dintr-o deplasare întâmplătoare a atomilor din pozițiile lor ideale. În consecință factorul de temperatură $e^{-2\epsilon}$ corespunzător efectelor agitației termice îi corespunde prin analogie factorul de deformare $e^{-2\epsilon}$ reprezentând raportul intensităților integrale ale maximele de difracție de aceeași indici h, k, l , aparținând cristalitului după deformare $(I_{hkl})_D$ și înainte de deformare $(I_{hkl})_0$.

Referitor la factorul K el se determină :

$$K \sim U^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (\text{IV.8})$$

unde U^2 reprezintă deplasarea pătratică medie a atomilor din poziția de echilibru, în acest caz (apre deosebite de cazul agitației termice) mișcarea făcându-se pentru deplasările tuturor atomilor se constituie edificiul cristalin deformat.

Pe baza celor arătate se pot trage următoarele concluzii privind informațiile pe care ni le pot oferi imaginile de difracție asupra

tensiunilor induse în corpul cristalin prin absorbția de energie din exterior;

- tensiunile de ordinul 1 sînt caracterizate de modificările ale unghiului Bragg corespunzător fiecărui maxim de difracție;
- tensiunile de ordinul 2 sînt caracterizate de lărgimile maximele de difracție măsurate la jumătatea înălțimii acestora;
- tensiunile de ordinul 3 sînt caracterizate de raportul dintre intensitățile integrale ale maximele de difracție de aceeași înălțime după deformare și înainte de deformare.

Rezultă deci că prin analiza spectrelor de difracție de raze X corespunzătoare pulberilor în diferite etape de măcinare respectiv după tratamentul termic de recăzere se pot face aprecieri în special de natură calitativă privind prezența tensiunilor reziduale de ordin diferit funcție de cele trei elemente determinante. De asemenea ar fi posibilă și determinarea cantitativă separat pentru fiecare tip de tensiune, operațiune foarte laborioasă și care este inutilă deoarece de fapt, nu interesează în cazul luat în studiu natura tensiunilor induse ci efectul ansamblului lor asupra caracteristicilor magnetice ale pulberilor de ferită rezultate prin măcinarea usedă în nori cu bilă.

Din acest motiv studiul prezentat a fost făcut numai cu scopul de a determina parametrii care au fost luați în considerare în cadrul experimentărilor concrete și care sînt prezentate în continuare.

Experimentările au vizat efectele măcinării usede aplicată asupra feritei de bariu de tipul M și respectiv W în condițiile utilizării ca lichid de măcinare a apei în paralel cu soluția acidificată cu lignosulfonat. De asemenea s-au analizat cristalegrafic și probele de pulbere după ce au fost supuse tratamentului termic de recăzere.

Sistematizarea și notarea probelor este trecută în tabelul IV.3.

Tabelul IV.3.

Sistematizarea probelor studiate

CODUL CARACT. - PROBEI - RISTICI	6.1	6.1R	6.2	6.2R	8.1	8.1R	8.2	8.2R	10.1	10.1R	12.1	12.1R
MATERIAL MAGNETIC	FM	FM	FW	FW	FM	FM	FW	FW	FM	FM	FM	FM
TIMP DE MĂCINARE (ORE)	6	6	6	6	8	8	8	8	10	10	12	12
STAREA PULBERII DUPA MACINARE	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T

LEGENDA FM-FERITA TIPUL M FW-FERITA TIPUL W

NT-NETRATAT TERMIC DUPA MACINARE

T-TRATAT TERMIC DUPA MACINARE

TRATAMENT TERMIC-RECAZERE $T_{tr}=950^{\circ}C$ $t_{men}=30'$

În ceea ce privește tehnica experimentală utilizată s-a efectuat difracția de raze X asupra specișnelor de pulbere utilizându-se un aparat DRON UM-1 cu sursă IRIS.

O importanță deosebită e are procedura de lucru adaptată, pentru fiecare specimen de pulbere procedându-se astfel:

- s-a trasat spectrul de difracție de raze X prin metoda DEBYE-SCHERRER în următoarele condiții: radiație $\text{CuK}\alpha$, radiație filtrată pentru cu filtru cu fluorescență cu monocromator cu cristal curbat, tensiunea de accelerare 30 KV, curent 20 mA, viteza goniometrului $6^\circ/\text{min}$, precizia de poziționare $0,005^\circ$, timp de expunere 2 secunde. La înregistrator sensibilitatea a fost de 50 mV iar viteza hirtiei 1500 mm/h;

- s-a analizat spectrul de difracție și s-au stabilit trei maxime reprezentative (cele mai intense);

- fără a se scoate nacla cu proba din aparat, s-a adus instalația (proba și goniometrul) la poziția inițială pentru a se oferi astfel posibilitatea reluării difracției de raze X pe aceleași familii de plane cristalografice anterior analizată;

- s-a efectuat din nou difracția de raze X dar de data aceasta pasul goniometrului a fost de $0,02$ grade și timpul de expunere 3 secunde;

- s-au obținut în felul acesta imaginile de difracție ale celor trei maxime cele mai intense dar de data aceasta sub forma unor „curbe” expandate așa cum se poate vedea în exemplele corespunzătoare din anexele IV.7 - IV.10.

Folosindu-se pentru toate specișnelor de pulbere posibilitățile oferite de aparat, și cauze expandarea maximele de difracție au beneficiat de următoarele avantaje privind precizia determinărilor:

- s-a putut stabili cu exactitate linia corespunzătoare fondului prin medierea valorilor precizate din două în două sutimi de grad ale picurilor din fondul spectrului de difracție (linii parazite);

- trăgând corect linia de fond s-a putut măsura cu precizie înălțimea maximului de difracție;

- folocându-se valorile înălțimilor liniilor din două în două sutimi de grad s-a putut citi cu precizie unghiul 2θ de difracție;

- având în vedere expandarea maximului de difracție s-a putut măsura cu precizie lărgimea liniei spectrale la jumătatea înălțimii ei;

Pe baza măsurărilor efectuate pe difractogramele expandate trase pentru fiecare specimen de pulbere specificat în tabelul IV.3, s-au determinat următoarele mărimi:

- „h” înălțimea maximului de difracție;

- „ δ ” lărgimea maximului de difracție măsurată la jumătatea înălțimii acestuia;
- $\delta/2$ semilărgimea maximului de difracție măsurată la jumătatea înălțimii acestuia (rezultat din înjumătățirea lui δ);
- „ ϵ ” mărime rezultată prin calcul și pe care se numește grad de cristalinitate. Relația de calcul este: [114, 115]

$$\Delta\epsilon = \left(1 - \frac{\delta}{2\lambda}\right) \times 100(\%) \quad (\text{IV.9})$$

Pentru analiza stării de tensiuni existentă în pulberile de ferită rezultate în diferite stadii de măsurare se va folosi parametrul nou introdus și anume gradul de cristalinitate care ne dă o imagine globală asupra stării de tensiuni din probă. Pentru a justifica necesitatea introducerii acestei mărimi se pot face următoarele considerații:

- determinarea eventualei prezențe a tensiunilor de ordinul 1 cantitativ în cazul măcinării este practic neimportantă deoarece pentru toate probele se observă intradevăr că maximele de aceeași index h, k, l se situează la valori diferite ale unghiului θ dar, abateri sînt extrem de mici de ordinul sutimii de grad. Spre exemplu luînd în considerare numai cazul anexelor IV.9 și IV.10 corespunzătoare pulberilor măcinate aceeași perioadă dar un specimen în stare după măcinare iar celălalt în stare receptă după măcinare, abaterea $\Delta\theta = 32,24 - 32,18 = 0,06$. Acest lucru se constată în fiecare caz în parte deci folosirea informației privind $\Delta\theta$ pe care-o oferă spectrul expandat are o precizie înaltă este inoperantă;

- referitor la lărgimea maximului de difracție măsurată la jumătatea înălțimii acestuia (sau se poate folosi semilărgimea) în lucrările [114, 115, 111] s-a făcut o analiză detaliată a modului în care acest parametru reflectă starea de tensiuni respectiv perturbările din rețea.

Se constată că intradevăr lărgimea sau semilărgimea maximului de difracție dă informații calitative asupra stării rețelei, astfel apare diferență între proba măcinată și aceeași probă în stare receptă dar diferențierile nu sînt suficient de pregnante. Din acest motiv în cazul în care între două specimene diferite de pulbere apar diferențieri mici în ceea ce privește parametrul menționat acestea nu mai ies în evidență corespunzător într-o reprezentare grafică, în timp ce prin utilizarea parametrului ϵ chiar și diferențierile foarte mici pot fi semnalate corespunzător;

- ultimul parametru utilizat singular în determinarea tensiunilor de ordinul 3 este înălțimea maximă de difracție.

Raportul înălțimilor maximelor de difracție de aceeași indexi h, k, l , 1-ga utilizat și noi în cadrul lucrării în paragraful III.4.3 pentru a caracteriza cristalinitatea oxidilor. Se impune însă precizarea că raportul luat în considerare este o mărime operantă numai în cazul în care speciunile de pulbere sînt aceleași, mai exact în cazul în speță dacă se analizează mai multe speciunile de pulbere toate măcinate în aceeași perioadă de timp. Pentru pulberi în diferite stadii de măcinare un astfel de raport nu ne dă informații corespunzătoare.

Pe baza celor arătate și privind în vedere totodată că, în cazul studiului stărilor de perturbare a edificiului cristalin în granulele de pulbere de ferită rezultate la măcinare, ne interesează o determinare globală, precum și faptul că în expresia de calcul al parametrului ϵ sînt cuprinși doi parametri de bază în determinarea tensiunilor de ordinul 2 și 3 fiecare luate în parte pentru prezentarea în continuare a rezultatelor experimentale s-a optat pentru utilizarea gradului de cristalinitate (ϵ) în aproximarea grafică a acestor rezultate.

În tabelele IV.4, IV.5 și IV.6 sînt prezentate rezultatele determinărilor iar în fig. IV.20 - IV.23 sînt redată grafic privind evoluția gradului de cristalinitate în granulele de pulbere aparținînd speciunilor precizate în tabelul IV.3. De remarcat că în tabelul IV.6 sînt prezentate datele corespunzătoare și speciunilor rezultate la măcinarea timp de 2 respectiv 4 ore.

Datele din tabele și respectiv din graficole prezentate sînt în evidență următoarele aspecte:

- gradul de cristalinitate a pulberilor măcinate este întotdeauna mai scăzut comparativ cu cel corespunzător aceluiași pulberi dar în stare receaptă. Aceasta confirmă faptul că, în granulele pulberilor măcinate s-au introdus perturbări în edificiul cristalin prin procesul de măcinare. Deaceia din graficul din fig. IV.23 se observă că în cazul probelor de pulbere supuse tratamentului de recoacere gradul de cristalinitate se situează aproximativ la aceeași valoare, indiferent de timpul de măcinare. Acest lucru este normal dacă se are în vedere faptul că prin tratamentul de recoacere se elimină defectele structurale indiferent de cantitatea lor. De fapt, în cazul ideal, gradul de cristalinitate după tratamentul termic de recoacere ar trebui să fie același indiferent de perioada de măcinare la care a fost supus materialul;

- gradul de cristalinitate al pulberilor rezultate prin măcinare

Tabelul IV.4
Evoluția parametrilor cristalini ai
pulberii de hexaferită la măcinare

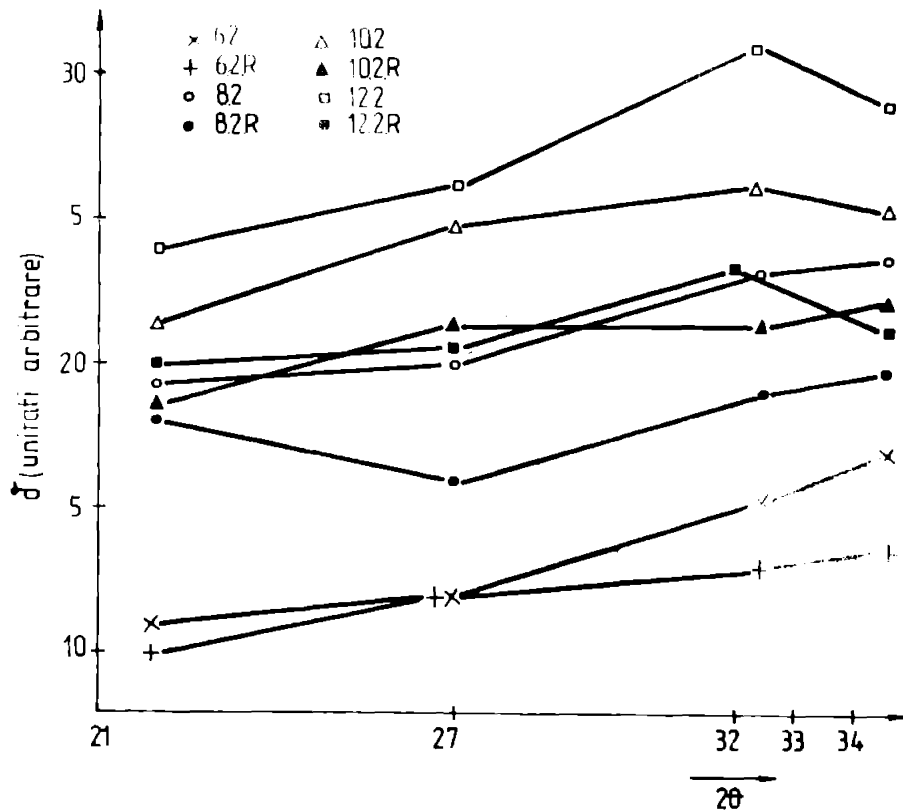
PROBA	MEDIU DE MĂCINARE - APA						MEDIU DE MĂCINARE - SOL. ADITIVATĂ					
	Z ₀	h (ua)	d (ua)	d/2 (ua)	E (%)	ε _{med} (%)	Z ₀	h (ua)	d (ua)	d/2 (ua)	E (%)	ε _{med} (%)
6.1	30,34	61	40	20	69,2	76,16	30,32	69	35	17,5	74,6	79,3
	32,18	118	47	23,5	80,1		32,20	110	38	19	62,7	
	34,10	89	37	18,5	79,2		34,11	108	41	20,5	61,0	
6.1R	30,28	102	22	11	89,2	85,93	30,31	112	23	11,5	89,7	88,76
	32,24	129	42	21	83,7		32,18	133	29	14,5	89,1	
	34,18	136	41	20,5	84,9		34,34	132	33	16,5	87,5	
8.1	30,34	36	33	15,5	58,2	67,80	30,35	49	31	15,5	66,4	73,76
	32,22	89	45	23	74,2		32,22	92	43	21,5	76,6	
	34,10	80	40	20	75,0		34,12	78	37	18,5	76,3	
8.1R	30,30	95	25	13	86,3	83,63	30,33	98	22	11	88,8	86,20
	32,16	122	39	19,5	83,0		32,18	129	37	18,5	85,7	
	34,08	98	36	18	81,6		34,13	110	35	17,5	84,1	
10.1	30,30	28	32	16	42,9	60,90	30,34	33	31	15,5	53,0	65,06
	32,24	95	59	29,5	68,9		32,22	88	52	26	70,5	
	34,12	86	50	25	70,9		34,10	92	52	26	71,7	
10.1R	30,32	57	27	13,5	76,3	79,53	30,31	75	19	9,5	85,3	86,23
	32,18	102	38	19	81,4		32,20	112	41	20,5	80,3	
	34,14	110	42	21	80,9		34,13	129	41	20,5	84,1	
12.1	30,18	34	45	25,5	33,8	54,83	30,36	36	43	21,5	40,3	59,53
	32,18	78	52	26	66,0		32,18	81	51	25,5	68,5	
	34,10	85	60	30	64,7		34,16	96	58	29	69,8	
12.1R	30,34	59	30	15	74,6	78,83	30,21	73	27	13,5	81,5	84,10
	32,16	106	44	22	79,2		32,18	122	31	15,5	87,3	
	34,18	130	45	22,5	82,7		34,06	133	44	27	83,5	

Tabelul IV.5
Evoluția parametrilor cristalini ai
pulberii de ferită W la măcinare

PROBA	MEDIU DE MĂCINARE - APA						MEDIU DE MĂCINARE - SOL. ADITIVATĂ					
	Z ₀	h (ua)	d (ua)	d/2 (ua)	E (%)	ε _{med} (%)	Z ₀	h (ua)	d (ua)	d/2 (ua)	E (%)	ε _{med} (%)
6.2	21,95	56	35	17,5	68,7	75,10	21,93	55	31	15,5	71,8	78,03
	27,11	105	46	23	78,1		27,09	104	40	20	80,8	
	32,45	114	49	24,5	78,5		32,44	119	44	22	81,5	
6.2R	21,88	89	32	16	82	82,83	21,85	91	25	12,5	86,3	86,36
	27,03	121	48	24	80,2		27,04	129	39	19,5	84,9	
	32,47	128	35	17,5	86,3		32,45	132	32	16	87,9	
8.2	21,92	43	36	18	58,9	69,63	21,91	53	39	19,5	63,4	72,36
	27,10	96	48	24	75		27,12	106	59	24,5	76,9	
	32,43	106	53	26,5	75		32,46	111	51	25,5	77	
8.2R	21,90	86	30	15	82,6	80,76	21,89	92	27	13,5	85,3	83,88
	27,01	118	46	23	80,5		27,11	118	39	19,5	83,5	
	32,40	125	52	26	71,2		32,43	131	45	22,5	82,8	
10.2	21,92	34	34	17	50	64,33	22,95	43	33	16,5	61,6	69,66
	27,08	89	50	25	71,9		27,08	97	49	24,5	74,7	
	32,44	95	55	27,5	71,1		32,48	99	54	27	72,7	
10.2R	21,90	56	23	11,5	79,5	81,03	22,88	66	22	11	83,3	84,40
	27,02	102	40	20	80,4		27,08	110	35	17,5	84,1	
	32,47	131	44	22	83,2		32,47	116	33	11,5	85,8	
12.2	21,93	35	38	19	45,7	61,9	22,91	38	39	19,5	48,7	64,43
	27,14	80	49	24,5	69,3		27,14	88	47	23,5	73,3	
	32,46	96	56	28	70,8		32,44	89	51	25	71,3	
12.2R	21,93	55	31	15,5	71,8	77,60	22	83	26	13	84,3	83,16
	27,11	98	41	20,5	79,1		27,11	108	39	19,5	81,9	
	32,42	119	43	21,5	81,9		32,42	126	42	21	83,3	

Tabelul IV.6
Evoluția gradului de cristalinitate a pulberilor
măcinate cu timpul de măcinare

INDICII	MEDIU DE MĂCINARE	MATERIA MĂCINATĂ	TIMP DE MĂCINARE	2	4	6	8	10	12
				A	APĂ	FB-M	E (%)	84,80	81,10
			ΔE_x (%)	4,37	6,10	10,98	10,16	9,97	
B	SOLUȚIE ADITIVATĂ	FB-M	E (%)	85,40	82,20	79,43	73,76	65,06	59,53
			ΔE_{x-y} (%)	3,75	3,37	7,16	11,80	6,50	
ΔE_{A-B} (%)				0,71	1,34	4,12	8,09	6,40	7,90
C	APĂ	FB-W	E (%)	84,00	80,85	75,10	69,63	64,33	61,90
			ΔE (%)	4,59	6,31	7,29	7,62	3,78	
D	SOLUȚIE ADITIVATĂ	FB-W	E (%)	85,52	82,39	78,30	72,36	69,66	64,43
			ΔE (%)	3,66	4,97	7,59	3,76	7,51	
ΔE_{C-D} (%)				1,78	2,72	4,09	3,78	7,66	3,93



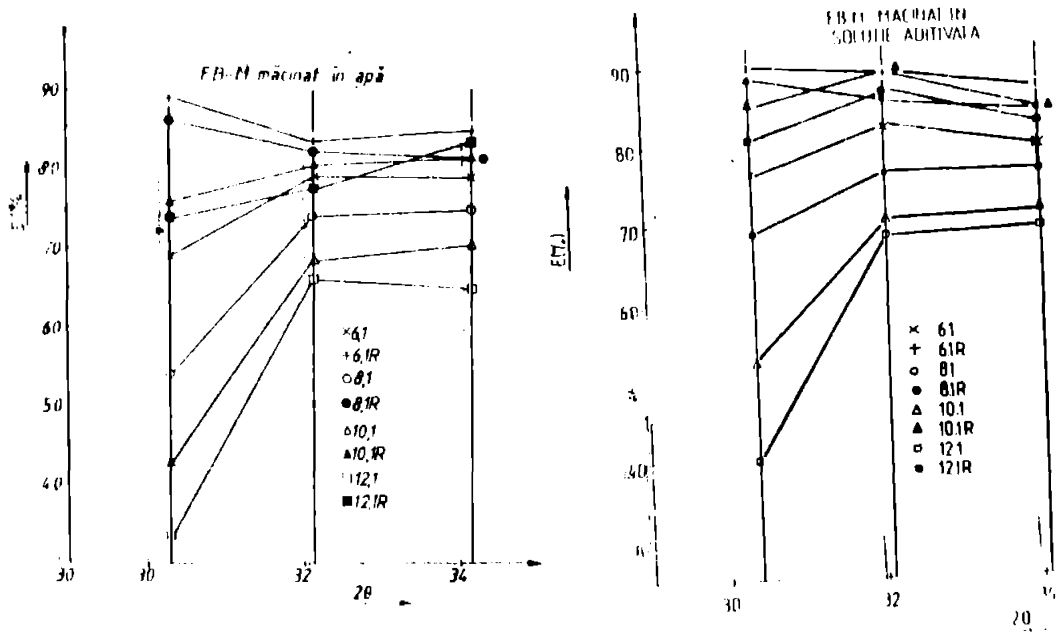


Fig.IV.21
Evoluția gradului de cristalinitate a pulberii de hexaferită cu timpul de măcinare

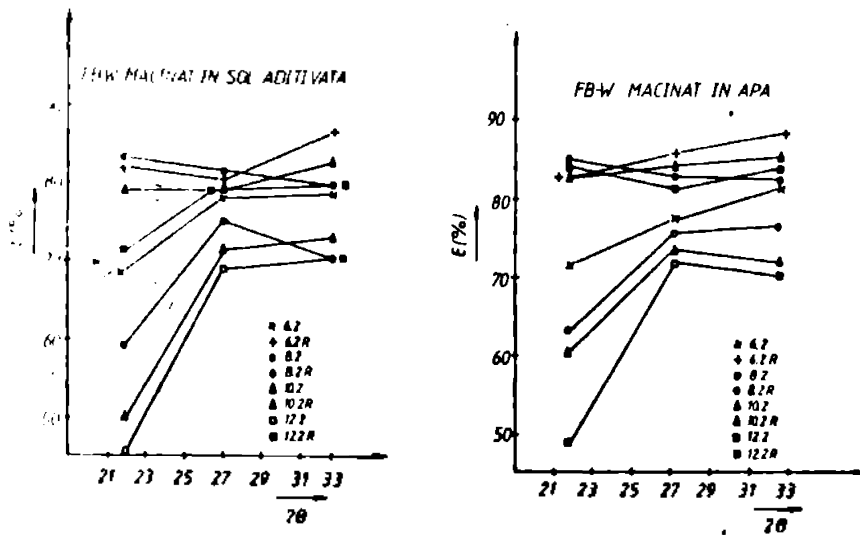


Fig.IV.22
Evoluția gradului de cristalinitate a pulberii de ferită W cu timpul de măcinare

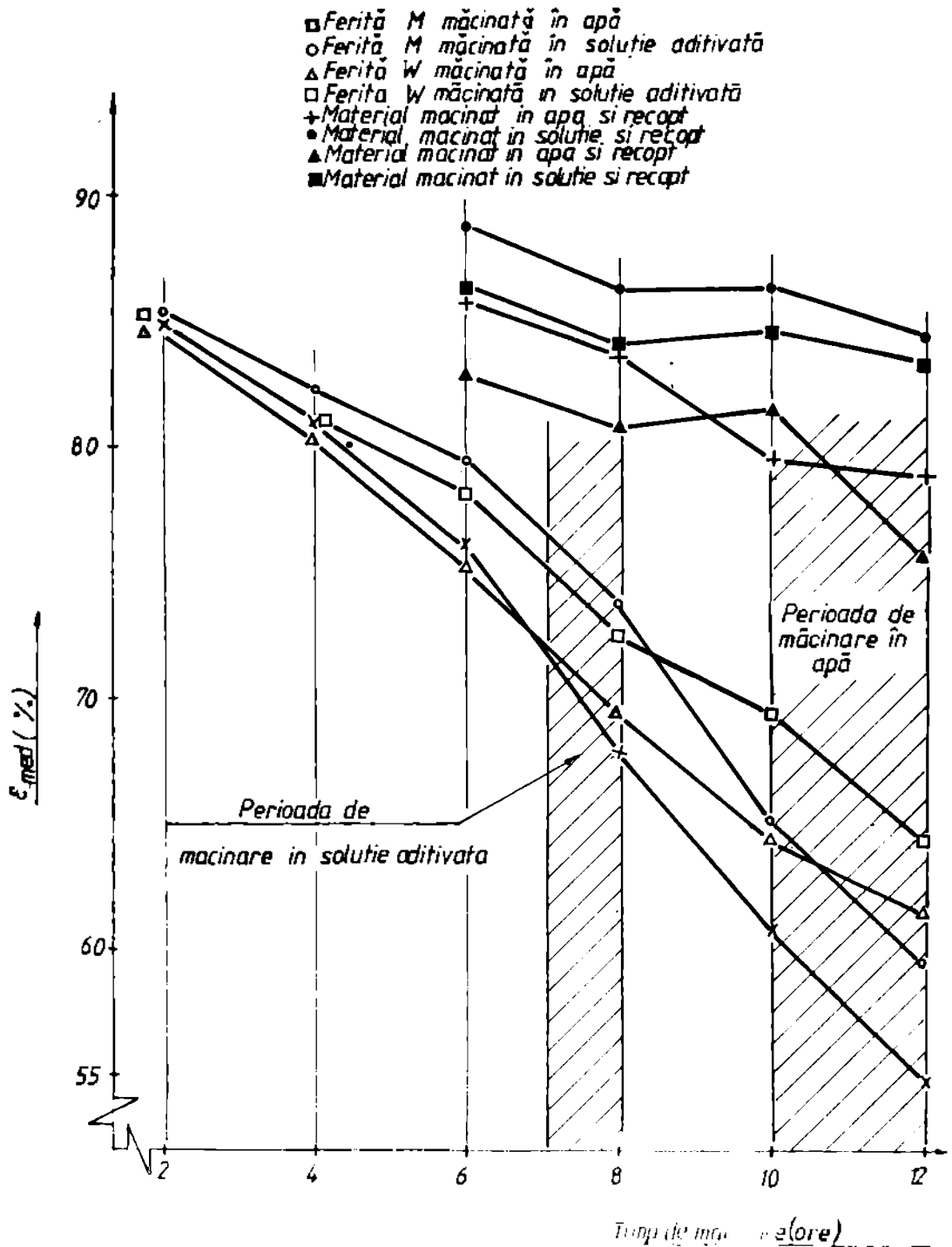


Fig. IV.23
 Gradul de cristalinitate funcție de condițiile
 diferite de măcinare

umedă în mori cu bile utilizând ca mediu de măcinare apa este întotdeauna mai scăzut în medie cu (6-10)% față de pulberile rezultate prin același procedeu de măcinare dar utilizând ca mediu de măcinare soluția aditivată cu 2,8 % lignină ;

- reprezentarea grafică a variației gradului de cristalinitate al pulberii funcție de timpul de măcinare marchează deasemenea observația anterioară dar, ceea ce este mai important rezultă din faptul că, de fapt, diferența de grad de cristalinitate între pulberea rezultată prin măcinarea umedă folosind ca mediu substanța aditivată este mult mai mare comparativ cu aceeași pulbere dar măcinată cu apă și anume în primul caz $\Delta E = (\max 78 - \min 72) \%$ iar în cel de al doilea $\Delta E = (\max 69 - \min 62) \%$. Acest lucru se datorește timpului de măcinare diferit (zonele hășurate din graficul din fig. IV.23) necesar pentru ca pulberea să atingă aceeași finețe în condițiile utilizării celor două medii de măcinare.

În concluzie rezultă că prin reducerea timpului de măcinare ca urmare a utilizării lichidului aditivat ca mediu pentru măcinarea umedă gradul de cristalinitate crește cu 25,67 % în cazul feritei de tipul M și respectiv cu 15 % în cazul feritei de tipul N comparativ cu situația în care se folosește ca mediu de măcinare apa. De așteptat deci ca și caracteristicile magnetice ale pulberilor după măcinare să prezinte o ameliorare corespunzătoare.

IV.2.5. Studii asupra caracteristicilor magnetice ale pulberilor măcinate

Folosind esanționele din pulberile rezultate la măcinare s-au efectuat măsurători de magnetizare la saturație σ_s , inducție remanentă $B_r = 4\pi M_s$ și cimp coercitiv intrinsec jH_c

Pentru operativitate magnetizările la saturație se determină pe un magnetometru vibrațional iar norma de control prevăzută pentru materialul presinterizat, $\sigma_s \geq 60 \text{ Gcm}^3/\text{g}$ corespunde numai măsurătorilor pe acest aparat, valoarea fiind ajustată cu factori de corecție.

Pentru determinarea valorilor mai apropiate de cele reale s-a adoptat determinarea magnetizărilor la saturație pe baza curbelor de histerază trasate cu un magnetometru WALKER.

În anexa IV.11 este prezentată o asemenea curbă corespunzătoare unei mostre de pulbere din cele analizate.

Trasarea curbelor s-a făcut cu probe realizate prin presare într-un cilindru etalonat cu volumul de 1 cm^3 . După presarea pulberii s-a determinat masa pastilei și densitatea (picrometru cu mercur), s-a reintrodus proba într-un cilindru pe bazele acestuia s-a fixat câte o folie subțire de material plastic (pentru ca măsurătorile să nu fie

afectate) și s-a trasat curba de histereză la magnetometru. Reintroducerea probelor în cilindru a fost necesară întrucât la varierea cimpului de magnetizare proba se sfărâmă. Determinând inducția $B_r = 4 \pi M_s$, s-a determinat M_s și după aceea magnetizarea la saturație conform relațiilor:

$$M_s = \frac{B_r}{4\pi} \quad \text{iar} \quad G_s = \frac{M_s}{\rho}$$

Rezultatele măsurărilor sînt trecute în tabelul IV.7

Tabelul IV.7

Parametrii magnetici ai pulberilor de ferită

PROBE	6.1	6.1R	6.2	6.2R	8.1	8.1R	8.2	8.2R	10.1	10.1R	12.1	12.1R
Densitate (g/cm ³)	2,070	2,08	2,13	2,13	2,06	2,10	2,09	2,07	1,97	1,95	1,92	1,99
$4 \pi M_s$ (G) (Măsurat)	925	980	1000	1020	920	960	930	960	850	875	825	915
M_s (G) (Calculat)	73,6	78,02	79,60	81,21	73,14	76,43	74,04	76,84	67,67	69,66	65,68	72,85
ρ_s (G/cm ³)		37,5		38,12		36,39		36,75		35,72		36,60
ρ_s Creștere(%)	36,82	1,82	37,37	1,97	35,55	2,37	35,42	2,22	34,35	3,64	34,21	6,53
M_c (Oe)	1850	1830	1800	1810	1850	1800	1880	1860	1950	1980	2000	2000

Datele din tabel arată că au loc modificări ale parametrilor magnetici diferit, funcție de timpul și implicit lichidul folosit pentru măcinare. În parte scăderile parametrilor magnetici se datoresc și distorsiunilor din rețea introduse la măcinare. Această afirmație este justificată de faptul că la probele recoapte se determină creșteri valorice ale parametrilor comparativ cu aceleași probe aflate numai în stare măcinată. De asemenea faptul că pulberile obținute prin măcinare cu lichid aditivat au unele caracteristici magnetice superioare celor măcinate în apă, constituie un argument în plus față de cele afirmate întrucât pulberile au aceeași finețe numai că timpul de măcinare fiind diferit și gradul de cristalinitate diferă.

IV.2.6. Efectele aditivării lichidului pentru glem la presarea anizotropă

După măcinare probele au fost supuse decantării în vederea aducerii glemului la conținutul C_s de solid de 60 %.

Decantarea s-a efectuat prin eliminarea lichidului în surplus și-n acest sens s-au făcut determinări pentru stabilirea timpului de decantare.

Lichidul din partea superioară a vasului de decantare s-a îndepărtat la intervale de timp de 3 ore. S-a constatat că perioada de decantare în cazul glemului cu lichid aditivat este de 12 ore în timp ce glemul cu apă a ajuns la conținutul necesar de solid după 18 ore, deci o reducere a timpului de decantare de 33,75 %.

Determinările conținutului de apă din plan s-au făcut cu balanța ULTRA ϕ X.

Plămurile astfel preparate au fost supuse operației de presare anizotropă, pastilele presate au avut forma din figura IV.24.

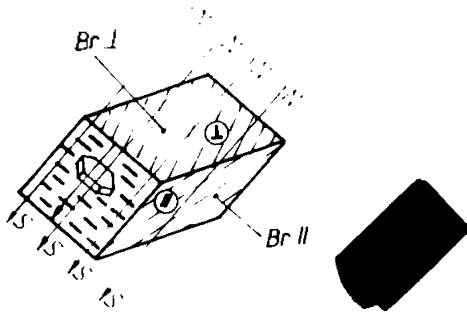


Fig. IV.24
Forma pastilelor presate

S-a adoptat această formă intrucât în cadrul cercetărilor s-a urmărit pe de-o parte influența prezentei lichidului aditivat din plan asupra gradului de orientare la presarea anizotropă iar pe de altă parte nivelul până la care se poate reduce lichidul aditivat din plan. Această problemă s-a cercetat operînd decen-tări în continuare cu creșterea conținutului de solid în plan cu cîte 5 procente și mă-

surîndu-se gradul de orientare pe pastilele presate. S-a considerat că și cantitate limită de lichid în plan aceea de la care prin alopop-rerea conținutului de lichid orientarea începe să devină defectuoasă, deci gradul de orientare începe să scadă.

Pentru determinarea gradului de orientare s-a adoptat relația:

$$K = \frac{Br II - Br I}{Br II + Br I} \times 100 (\%) \quad (IV.6)$$

în care: K - gradul de orientare; Br II - inducția remanentă măsurată pe direcție paralelă cu direcția liniilor câmpului exterior aplicat la presare pentru orientare; Br I - inducția remanentă măsurată pe direcție perpendiculară pe liniile câmpului.

Pentru probe s-a ales forma paralelipipedică (fig. IV.24) intrucît după presare (forța specifică de presare $2,5 \text{ tf/cm}^2$) și sinterizare ele au fost supuse operației de rectificare cu discuri diamantate pentru a le asigura planitatea suprafețelor în vederea măsurărilor lor. La rectificare s-a avut în vedere că suprafețele pe care se măsoară Br II respectiv Br I să fie strict perpendiculare pentru a nu introduce erori de măsurare.

Inducțiile remanente s-au determinat de pe curbele de histereză trasate pe magnetometru. În anexa IV.12 sînt prezentate curbele aparținînd unui specimen de pulbere.

În tabelul IV.3 sînt prezentate caracteristicile magnetice și

gradul de orientare ale probelor corelate cu conținutul de solid din șlamul de presare, iar figurile IV.25 - IV.27 reprezintă microstructurile probelor semnificative.

Tabelul IV.8

Gradul de orientare funcție de conținutul de solid din șlamul pentru presare

COD PROBA	LICHID PENTRU SLAM	CONȚINUTUL SOLID (%)	PARAMETRII FIZICE							
			B_{r1} (Gs)	B_{r2} (Gs)	$B_{r\text{med}}$ (Gs)	σ_{r1} (Gs)	σ_{r2} (Gs)	$\sigma_{r\text{med}}$ (Gs)	$B_{H\text{max}}$ (Gs)	
12.1	APA	55	3710	3605	3657.5	920	59.3	1755	1595	2.01
		60	3760	3700	3730	885	61.6	1790	1685	3.016
		62	3595	3520	3557.5	970	52.1	1705	1570	2.67
12.1	SOLUȚIE ADITIVATĂ	60	3760	3630	3695	712	66.8	1865	1710	3.19
		70	3720	3620	3670	610	71.5	1910	1705	3.29
		75	3780	3664	3722	578	72.8	1965	1690	3.32
		80	3750	3666	3708	542	76.2	1977	1725	3.41
		82	3720	3630	3675	658	69.2	1809	1725	3.19
		84	3630	3680	3655	914	58.3	1772	1525	2.92
		86	3630	3620	3625	1038	54.8	1550	1540	2.54

Conform datelor din tabel rezultă următoarele:

- gradul de orientare corespunde probelor obținute din șlam cu apă cu 60 % solid se situează în limitele (57-62) % ;



Fig. IV.25

Probă din șlam cu apă cu 55 % solid
MO(500x)

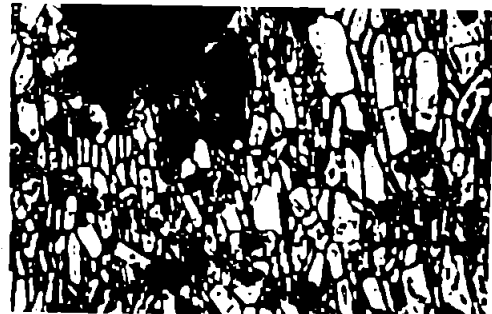


Fig. IV.26

Probă din șlam cu apă cu 60 %
solid MO(500x)

- gradul de orientare corespunzător probelor din șlam cu soluție aditivată și cu conținutul de solid de peste 60 % se situează în limitele (72-74) %.

- limita pînă la care se poate reduce soluția aditivată din șlam este de pînă la 82 % solid.

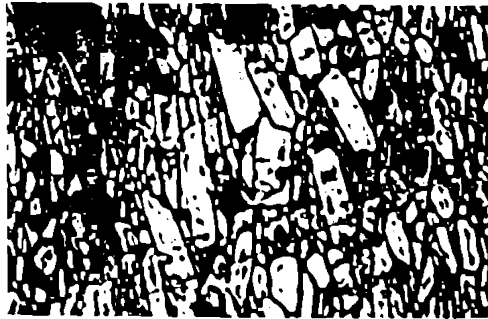


Fig. IV.27

Probă din șlam cu soluție aditivată cu 30 % solid MO(500x)

IV.3. Contribuții la îmbunătățirea procesului de filtrare la presarea anizotropă

La presarea anizotropă a magnetilor ceramici forța de presare specifică aplicându-se în mediu umed este necesar ea pe parcursul presării, pînă la obținerea semifabricatului (magnetul crud), lichidul din șlam să fie eliminat. Pentru aceasta se utilizează elemente filtrante dispuse atât pe pansoana superioră cît și pe cea inferioară sau numai pe cea superioară la presele la care șlamul se injectează în matrită.

În tehnologia curentă se utilizează filtre organice, piatră, pînă de silon și hirtie de filtru, dispuse pe sculele de presare conform figurii IV.28. Pentru optimizarea tehnologiei de fabricare a magnetilor se impune studiul

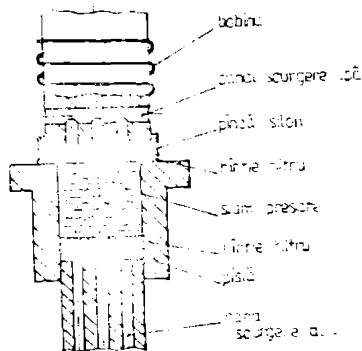


Fig. IV.28

Dispunerea filtrelor pe suprafețele pansoanelor
Urniceni s-a constatat că utilizarea elementelor filtrante organi-

efectelor utilizării filtrelor organice asupra calităților magnetilor și orientarea ceretărilor în direcția introducerii unor noi elemente filtrante care să aducă îmbunătățiri atât de ordin tehnic cît și economic.

IV.3.1. Analiza procesului de filtrare cu filtre organice

Pe fluxul de fabricație a magnetilor ceramici la I. Ferite

ce aduse umiditățile neajunsuri [111, 116, 120, 188]

- procesul de eliminare al apei este deficitar umiditatea globală a magnetului crud fiind de (9-10) % ;

- În diferite zone din magnet umiditatea după presare este diferită astfel în zonele de contact cu poansonale procentul de umiditate este mai mare: 14 % în zona de contact cu poansonul inferior și (10-12) % în zona de contact cu poansonul superior. Explicația se datorează faptului că la filtrare prin trecerea apei prin filtre acestea se lubrifia cu lichid de ungere a naturii lor (organice). La depresare o parte din apa din filtre este resorbită în porii din zonele din suprafața magnetului în felul acesta mărindu-și umiditatea;

- suprafețele magnetului care vin în contact cu poansonale prezintă denivelări mari figura IV.29 datorită faptului că, filtrele fiind moi, nu pot asigura o tasare uniformă pe întreaga suprafață.

Acest neajuns duce la mărirea adăosului de prelucrare până la (2,5-3) mm pe o față frontală a magnetului, respectiv (5-6) mm pe ambele fețe ;

- datorită slabei rezistențe la compresione a filtrelor organice compactizarea magnetului nu este uniformă. Contrar produselor din metalurgia pulberilor realizate prin presare uscată în cadrul magnetilor presați umed compactizarea cea mai slabă este în zona de contact cu poansonale. La aceasta mai participă și umiditatea remanentă datorită apei resorbită din filtre;

- compactizarea neuniformă are efecte negative în ceea ce privește compactitatea magnetului sinterizat și implicit asupra parametrilor lui magnetici ;

- datorită compactizării mai slabe în zonele din suprafețele magnetilor coroborat cu umiditatea remanentă, după sinterizare și după rectificare un număr mare de magneți au în zonele respective ciobituri și fisuri figura IV.30 motiv pentru care se rebutază. Unele

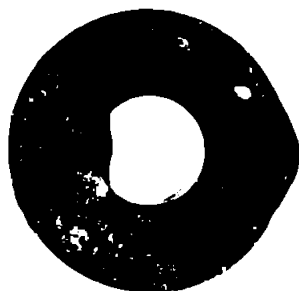


Fig. IV.29
Denivelări pe suprafața magnetului
crud



Fig. IV.30
Magnet cu ciobituri și fi-
suri

firme străine al căror furnizor este I.Ferite Urzicești (Sampas - Italia și Data Control - S.U.A) sînt foarte pretențioase din acest punct de vedere și impun condiții la controlul vizual mai drastic chiar decît cele referitoare la performanțele magnetice ;

- filtrele nu sînt fixe pe pumsoane, ele se montează la fiecare presare;

- productivitatea este afectată negativ dat fiind faptul că apa eliminîndu-se lent la presare timpul corespunzător acestei operații este mare. Pentru magnetii cu volum mare timpul efectiv de presare (ciclograma din fig.IV.2) ajunge pînă la 200 de secunde ;

- la scîderea productivității se mai adaugă timpul necesari așezării filtrelor pe pumsoane și desprinderii lor de pe magnetul crud. Ambele operații se execută manual și durează (10-12) sec funcție de îndemnarea muncitorului ;

- filtrele din hîrtie de filtra se folosesc o singură dată după care se aruncă aceasta constituind o problemă economică importantă în special prin faptul că hîrtia face parte din grupele elementelor deficitare ;

Deficiențele prezentate au fost stabilite pe baza cercetărilor întreprinse pe probe de magneti conforma schemei din figura IV.31

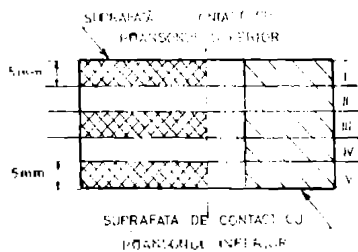


Fig. IV.31
Zonă de investigație a caracteristicilor magnetilor

IV.3.2. Cercetări privind elaborarea unor filtre metalice pentru industria magnetilor ceramici

Primele filtre metalice introduse în tehnologia magnetilor la I.Ferite Urzicești în urma unor cercetări proprii au fost filtrele din pulbere sferică din oțel inoxidabil [116] .

Acestea au dat bune rezultate în procesul de filtrare dar nu s-au putut aplica în producție deoarece, fiind foarte maleabile se deformează sub acțiunea forțelor specifice de presare (1,5-2,5 tf/cm²)

Din figură se poate constata

că au fost analizate zone care au cuprins în totalitatea lor întreg volumul magnetului. În fig.IV.32 sînt redate unele caracteristici ale magnetilor în cele 5 zone analizate.

Datorită deficiențelor enumerate s-a impus orientarea cercetărilor spre elaborarea unor noi tipuri de filtre superioare din toate punctele de vedere filtrelor organice.

și du la griparea ansamblului satriță-punsoane. Pentru elaborarea noilor tipuri de filtre s-au avut în vedere următoarele decide-

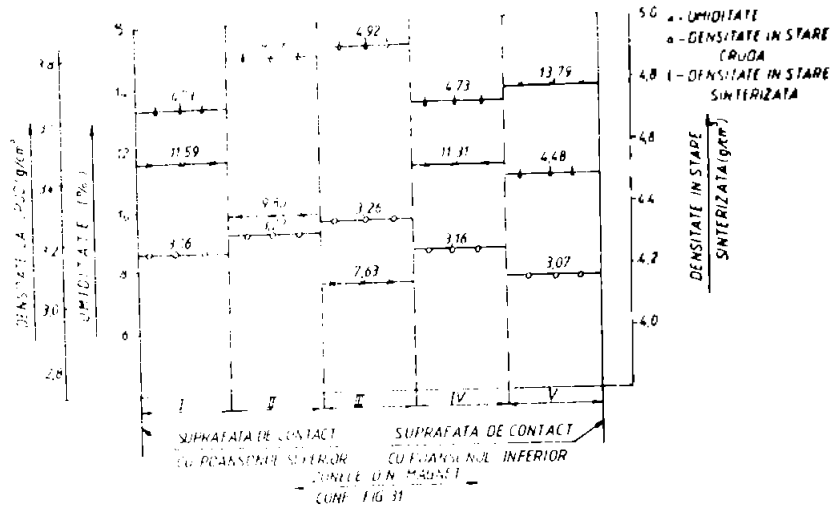


Fig. IV.32
Caracteristici fizico-structurale în cele
5 zone din magnet

- să fie realizate din materiale produse în țară ;
- să aibă caracteristici filtrante optime pentru filtrarea lichidului din șlam - permeabilitate cât mai mare și finețea filtrării sub $0,6 \mu\text{m}$;
- să reziste fără să se deformeze la solicitarea de compresie cu forțele specifice utilizate la presarea magnetilor, maxim $9\text{t}/\text{cm}^2$;
- să aibă suprafețele active (care vin în contact cu materialul) cât mai netede ;
- să se poată fixa prin îmbinări demontabile pe fețele active ale punsoanelor ;
- să se poată curăți după colmatare în scopul reutilizării lor.

Ca material de fabricare a filtrelor s-a optat pentru pulberea sferică de bronz produsă la I.A.L.N. București în limitele clasei granulometrice conform tabelului IV.9 și distribuția granulometrică din figura IV.33- [188]

Din pulberea respectivă s-a folosit numai anumite clase granulometrice conform tabelului IV.10 care cuprind și notările probelor.

Tabela IV.9
Rezultatele analizei la cernere a pulberii
de trenuri aeriice produse la I.A.M.N.

Limitele claselor granulometrice (mm)	Grauatul fracției (g)	Cantitatea fracției (%)	Returul cumulat (%)	Trecerea cumulată (%)
> 0,63	0,2032	0,203	0,20	99,8
- 0,63 + 0,50	39,3930	39,393	39,59	60,41
- 0,50 + 0,42	25,9306	25,930	65,52	34,48
- 0,42 + 0,32	20,9762	20,976	86,49	13,51
- 0,32 + 0,20	9,8900	9,890	96,38	3,662
< 0,20	3,6060	3,606	100	-
TOTAL	100	100	-	-

Tabela IV.10
Clase granulometrice utilizate și matrițele
probelor

Clasa granulometrică (mm)	indice h_1	Indice h_2				Indice h_3		Indice h_4	
		Înălțime h (mm)				Stare de deformare		Indice de deformare	
		2,5	3	3,5	4,5	Nedeformat	Deformat	1	2
-0,10+0,075	1	1	2	3	4	5	6	7	8
-0,075+0,063	2	1	2	3	4	5	6	7	8
-0,063+0,053	3	1	2	3	4	5	6	7	8
10%(-0,10+0,075)	4	1	2	3	4	5	6	7	8
90%(-0,075+0,063)									

S-au elaborat filtre din cele patru clase granulometrice separate prin următoarea tehnologie :

- pulbera s-a introdus în matrițe din grafit cu formă cilindrică a locașului matriței și cu înălțimi diferite pentru obținerea filtrelor cu cele 4 înălțimi ;

- pulbera a fost metenită în matrița din grafit cu ajutorul capșelor matrițelor ;

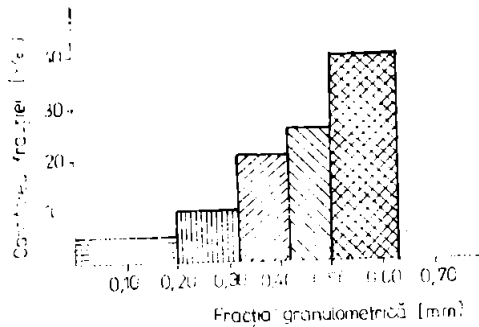


Fig. IV.33
Distribuția granulometrică a pulberii din bronz sferic

peratura de încălzire 30 minute, mediul de încălzire și menținere hidrogenul, răcirea lentă cu cuptorul ;

- s-au extras filtrele din matrițele de grafit și au fost supuse experimentărilor.

O parte dintre filtrele elaborate conform procedurii descrise s-au păstrat în starea în care au fost obținute, o altă parte au fost supuse deformării la compresie iar altele, după deformare au fost supuse prelucrării electroerosive pe suprafețele frontale care constituie suprafețele active ce vin în contact cu puansoanele respectiv cu materialul ce urmează a fi comprimat.[188]

În figura IV.34 este redată deformarea filtrelor funcție de forța specifică de sollicitare la compresie și grosimea lor.

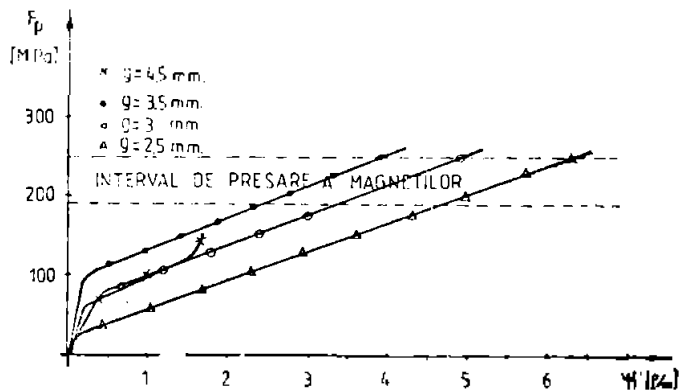


Fig. IV.34
Comportarea filtrelor la sollicitarea de compresie

Filtrele cu grosimea de 4,5 mm se comportă cel mai bine din punctul de vedere al solicitării deformându-se plastic înainte de a ajunge în domeniul forțelor de presare a magnetilor.

Din acest motiv se impune ca înainte ca filtrele să fie introduse în ciclul de fabricație să fie supuse deformării după care se prelucrase pe suprafața cilindrică exterioară și interioară funcție de forma sa constructivă. Prelucrarea se execută la costele toleranțe corespunzătoare ajustajelor sculelor pentru presare.

Pentru a se obține o netezime cât mai mare a suprafețelor active ale filtrelor acestea au fost supuse prelucrării prin electroeroziune. Prelucrarea electroerozivă este singurul procedeu aplicabil pe suprafețele de filtrare, alte prelucrări (strunjire, rectificarea) nefiind posibil întrucât duc la închiderea porilor.

Problema prelucrării materialelor poroase nu este tratată în literatura de specialitate. A apărut o singură lucrare privind tăierea cu electroeroziune cu fir [167]. Explicația este dată de faptul că în domeniile de utilizare ale acestor materiale nu se impune o suprafață de contact netedă.

În cazul filtrelor utilizate la presarea magnetilor ceramici din formă și starea suprafeței are o importanță deosebită din următoarele motive :

- adăosul la rectificare după sinterizarea magnetilor este mare (2,5 mm pe o față) și este dependent de denivelările de pe suprafața acestora.

La rândul lor denivelările sînt determinate în special de materialul filtrant utilizat figura IV.35. O problemă importantă care s-a

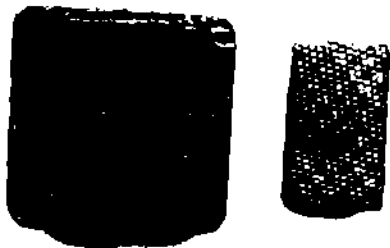


Fig. IV.35
Suprafețele frontale ale magnetilor

discuțat, o constituie aspectul magnetilor. Astfel compoziția slabă pe care o prezintă determină ruperea unor fragmente de material din aceste zone magnetice prezentînd ciobituri. Aceasta nu se adită la control, magnetii respectivi devinînd rebuturi. Prin prelucrarea electroerozivă se poate asigura obținerea unei suprafețe țigite evitîndu-se neajunsurile amintite. În scopul analizei posibilităților pe care le oferă prelucrarea electroerozivă în cazul

netezirii suprafețelor active ale filtrelor s-au prelucrat filtre (care în prealabil au fost deformate plastic și prelucrate cilindric exterior) conform regiunilor din tabelul IV.12

Tabelul IV.12

Regiuni de prelucrare electroerozivă a suprafețelor active ale filtrelor

CONDIIȚII DE PRELUCRARE											
ELECTROD-CATODĂ - Copru electrolizat						ELECTROD-ANOD - Aliaj de aluminiu					
ELECTROD-CATODĂ - Aliaj de aluminiu						ELECTROD-ANOD - Copru electrolizat					
RECIPIENT	DIAMETRUL LUNII	DIAMETRUL COPRII	DIAMETRUL ALUMINIULUI	DIAMETRUL ALUMINIULUI	DIAMETRUL ALUMINIULUI	DIAMETRUL COPRII	DIAMETRUL COPRII	DIAMETRUL COPRII	DIAMETRUL COPRII	DIAMETRUL COPRII	DIAMETRUL COPRII
1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

În figurile IV.36 - 38 este prezentată starea filtrelor în diferite stadii de prelucrare iar în figura IV.39 este prezentat un filtru prelucrat cu teșituri.

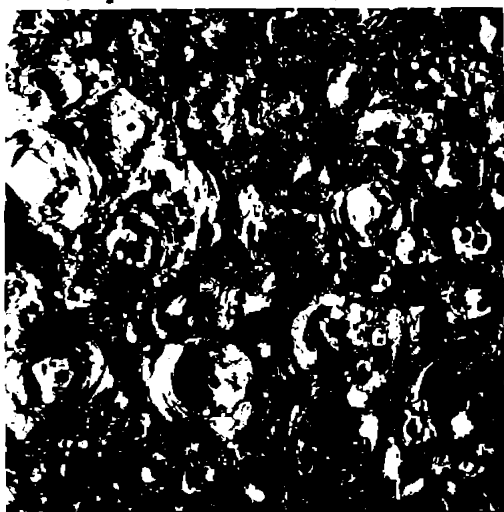


Fig. IV.36
Suprafața filtrului după degresare

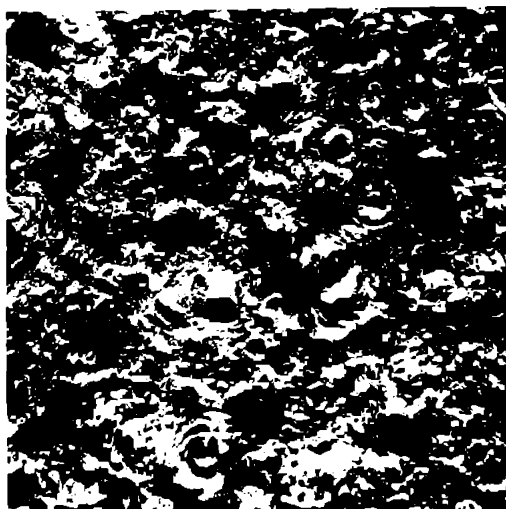


Fig. IV.37
Suprafața filtrului după semifinisare

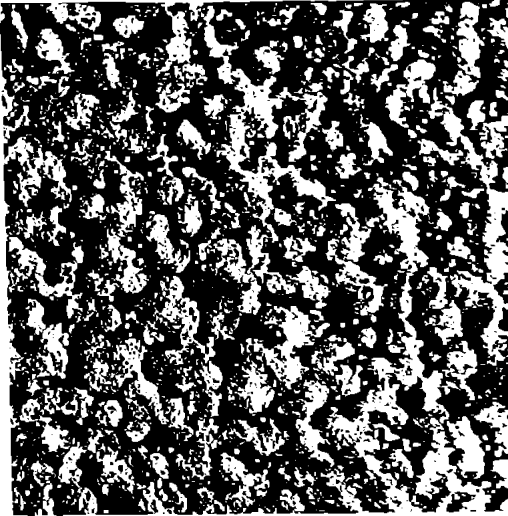


Fig. IV.38
Suprafața filtrului după
finisare

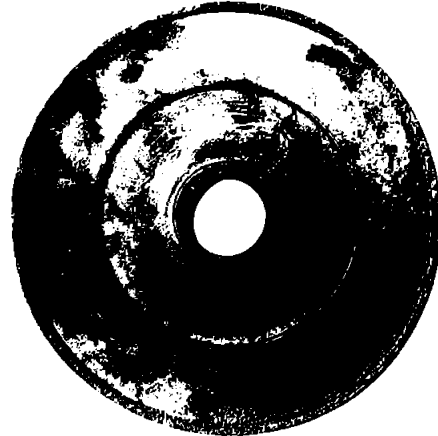


Fig. IV.39
Filtru prelucrat pe fața
activă

IV.3.3. Studii asupra caracteristicilor filtrante

În cadrul studiilor s-au analizat caracteristicile filtrante din punctul de vedere al permeabilității și respectiv finețea filtrării.

Permeabilitatea s-a determinat stabilind cantitatea de lichid (apa) care trece sub presiune prin unitatea de suprafață și timp.

Finețea filtrării s-a determinat folosind pulbere de alumina cu granulație controlată.

În tabelul IV.13 sînt trecute rezultatele experimentărilor iar în figurile IV.40 - IV.43 sînt prelucrate rezultatele în vederea determinării permeabilității.

În legătură cu rezultatele experimentale prezentate în tabelul IV.13 și graficele IV.40-IV.43 se impune precizarea că pe lângă studiul influenței pe care o are finețea pulberii asupra caracteristicilor filtrante s-a mai avut în vedere și faptul că deformarea plastică la compresie a filtrelor și respectiv, încluzerea unor pori prin prelucrarea electroerozivă influențează permeabilitatea acestora.

În acest sens spre exemplu proba cu indicii 4.4.6.7 reprezintă filtrul realizat din pulberea cu granulația $I_1=4$ (tab. IV.10), grosime de 2,5 mm $I_2 = 4$, deformat plastic cu forța specifică de 3 tf/cm² $I_3 = 6$ și prelucrat electroeroziv cu regimul de prelucrare $I_4, I_5 = 7$.

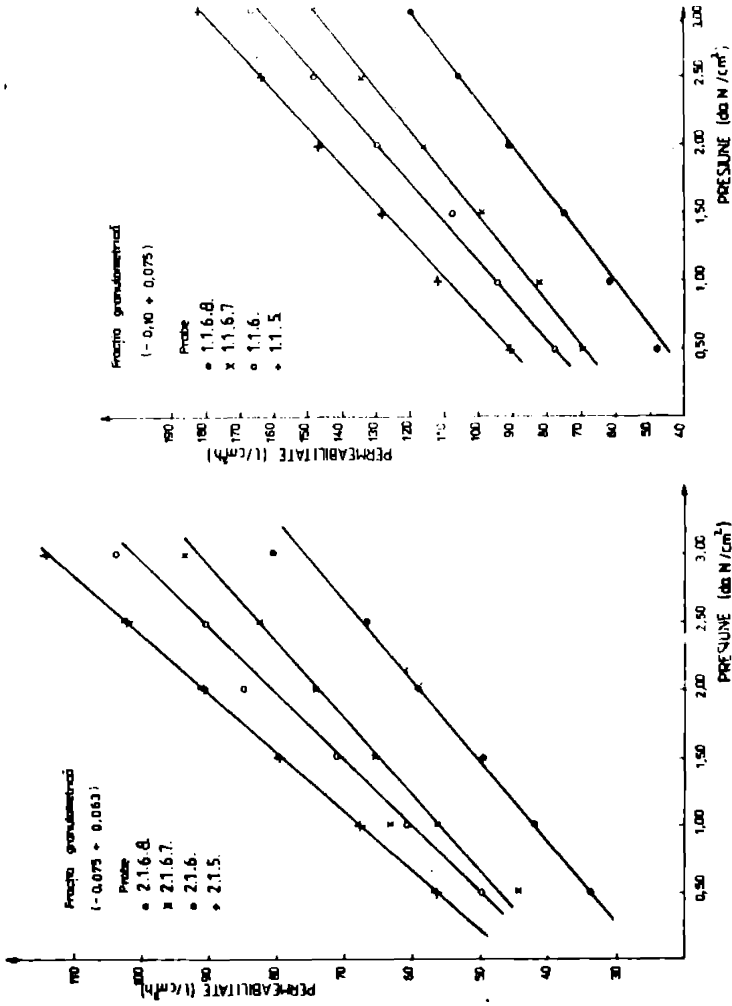


Fig. IV.40 Permeabilitatea filtrelor din pulbere sferică sortul 1

Fig. IV.41 Permeabilitatea filtrelor din pulbere sferică sortul 2

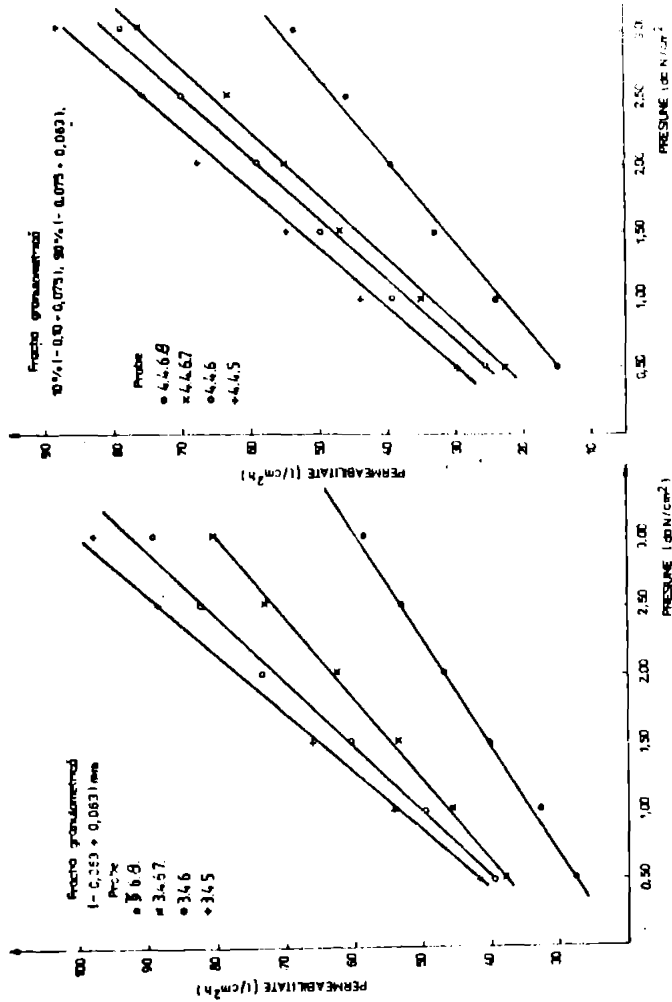


Fig. IV.42 Permeabilitatea filtrelor din pulbere sferică sortul B

Fig. IV.43 Permeabilitatea filtrelor din pulbere sferică sortul nr.4

Pe baza determinărilor s-a propus pentru producție următorul filtru: granulația pulberii de fabricație 10 % ($- 0,063 + 0,053$)mm + 90 % ($- 0,75 + 0,063$)mm ; grosime 4,5 mm ; deformare plastică la forța specifică de 3 tf/cm²; prelucrarea suprafețelor cilindrice exterioare și interioare la cotele ajustajului șculelor de presare (cotele puansoarelor inferioare); prelucrare electroerozivă cu parametru de lucru pentru degroșare semifinisare și finisare conform regimului de lucru I din tabelul IV.12.

La opțiunea pentru clasa de granulație s-a avut în vedere stabilirea unui compromis între permeabilitate și finețea filtrării acești parametri fiind în contradicție. Permeabilitatea mare este asigurată de pulberi cu granulație mare și favorizează productivitatea.

Finețea filtrării este dictată de finețea pulberii din plan în sensul că granulele de la o anumită dimensiune nu trebuie să treacă prin filtru. În cazul concret s-a avut în vedere că dimensiuni peste 0,5 μm să fie reținute.

Că parametrii filtrul propus spre utilizare are permeabilitatea până la 70 l/cm²n la forța specifică de presare de 2,5 tf/cm² și finețea filtrării peste 0,5 μm.

IV.3.4 Efectele introducerii filtrelor metalice în operația de presare anizotropă

Efectele introducerii filtrelor metalice la operația de presare unedă anizotropă se vor analiza prin prisma influenței asupra timpului de presare, a caracteristicilor structurale și respectiv magnetice.

Studiile se vor face comparativ și din punctul de vedere al lichidului din plan, apa respectiv soluția aditivată.

IV.3.4.1. Influența filtrării cu filtre metalice asupra timpului de presare

Analiza efectelor filtrării cu filtre metalice la presarea anizotropă trebuie privită prin prisma reducerii timpului efectiv de presare funcție de volumul magnetului coroborat cu eliminarea timpilor auxiliari aferenți montării filtrelor (manual) în subsamblul de presare, respectiv desprinderii filtrelor de pe magnetii presați.

Referitor la această problemă trebuie precizat faptul că, magnetii metalici se fixează pe fețele active ale puansoarelor prin intermediul unor înbinări demontabile, în vederea asigurării posibilităților de demontare rapidă pentru decalcatare.

În figura IV.44 este redată în detaliu ciclograma de presare se-

mautomată în care se identifică diferitele etape, unele cu timpii aferenți. Constatăm că sînt precizate și etapele auxiliare de montare a filtrelor care la utilizarea filtrelor metalice dispar.

În perioada dintre închiderea și deschiderea matriței există mai multe etape, în cazul de față interesează ca timpii numai cursa de presare efectivă. Deși în tehnologia de fabricare nu se indică riguros un timp efectiv de presare, în urma determinărilor făcute pe 53 de sorturi de magneți de diferite dimensiuni am stabilit că în condițiile de lucru cu șlam cu apă și cu prese echipate cu filtre organice, timpul corespunzător numai pentru aducerea magnetului la forma și dimensiunile dorite (fără injectare șlam, relaxare, magnetizare, demagnetizare) este de (21,5-36)sec la un volum al magnetului crud de 100 cm^3 , variația procentuală se referă la un interval volumic al magneților (100-500) cm^3 .

În acest caz valorile nu se pot absolutiza deoarece timpul de presare nu crește proporțional cu volumul magnetului.

În cadrul experimentărilor s-au presat magneți din șlam cu apă și respectiv șlam aditivat cu lignină utilizînd filtre organice și respectiv filtre metalice. Intrusit s-a urmărit determinarea cît mai exactă a timpului de presare pe unitatea de volum, experimentările s-au efectuat pe matrițe special construite pentru a cuprinde permanent volumul de umplere. Verificările le-am efectuat prin măsurarea dimensională a magneților după presare.

În graficul din figura IV.45 sînt prezentate rezultatele obținute în condițiile folosirii filtrelor de tipul celui prezentat în paragraful anterior, ca lichide pentru șlam s-au utilizat apa și respectiv soluția de apă cu 2,3 % lignină și deasemenea testările s-au făcut și în condițiile unui conținut variabil de solid din șlamul aditivat pînă la max. 32 % solid. S-a considerat drept criteriu densitatea la crud care conform prescripțiilor tehnologice trebuie să se situeze la nivelul 3,2-3,4 g/cm^3 . Deasemenea în cadrul experimentărilor reducerea timpului de presare s-a făcut foarte lent cu un pas de 2 secunde, după presare magneții au fost sinterizați recitificați, măsurați magnetic și li s-a stabilit structura la microscop. S-a considerat ca timp minim limită, timpul pentru care magneții se fisurează la tratamentul termic, încep să li se deterioreze calitățile magnetice și prezintă la analiza microscopică zone cu granulație neuniformă care se datorează unei compactizări necorespunzătoare. Presarea s-a făcut cu forța specifică de presare de 2,5 tf/cm^2 conform prescripțiilor tehnologice.

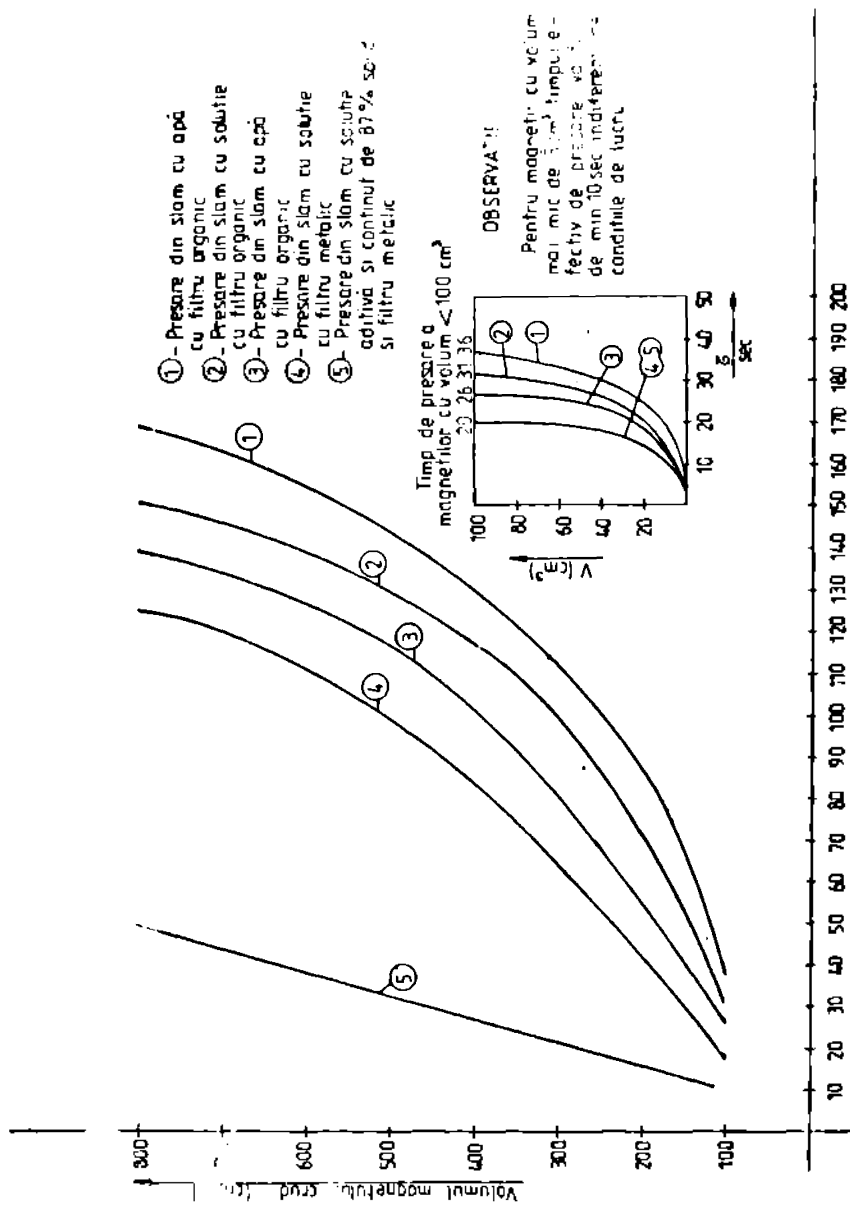


Fig. IV.45 Graficul pentru alegerea timpului efectiv de presare anizotropă din șlam

Graficul trasat in fig. IV.5 s-a introdus in productie pentru determinarea operativă a timpului de presare functie de volumul magnetului.

Se constată că pentru magnetii cu volum mic timpul de presare se reduce după o pantă mult mai abruptă față de magnetii cu volum mare. Acest lucru este explicabil prin faptul că, indiferent de sistemul de filtrare lichidul din plan este obligat să străbată un volum mai mare de material care se densifică progresiv cu apropierea puanscanelor.

Curbele de pe grafic sunt foarte bine în evidență superioritatea din punctul de vedere analizat a filtrelor metalice și respectiv a soluției aditivată. Prezența soluției aditivată era de așteptat să faciliteze procesul de eliminare a apei întrucât ea fluidizează planul de presare.

În cazul planului cu 10 % soluție aditivată timpul de presare variază practic liniar cu volumul magnetului și nu depășește 50 de secunde la volumul cel mai mare.

Comparativ diferențele medii ale timpului de presare față de curba 1, corespunzătoare presării din plan cu apă și cu sistem de filtraj organic sînt următoarele: pentru magnetii cu volum de la $(5-100)\text{cm}^3$ timpul de presare scade cu 14,74 % la sistemul 2; 24,94% la 3 și 39,72 % la 4; în cazul magnetilor cu volumul peste 100cm^3 scăderea este de 9,79 % la sistemul 2; 25,42 % la sistemul 3 și 33,99 % la sistemul 4.

Deci introducerea filtrelor metalice are ca efect o creștere considerabilă de productivitate. Atunci cînd s-au introdus primele filtre de acest tip pe presele H.P.A 100 la fabricarea magnetului cu codul PB-2-24 volumul producției a crescut de la 300 la 900 de magneți/schimb(schimbul = 12 ore).

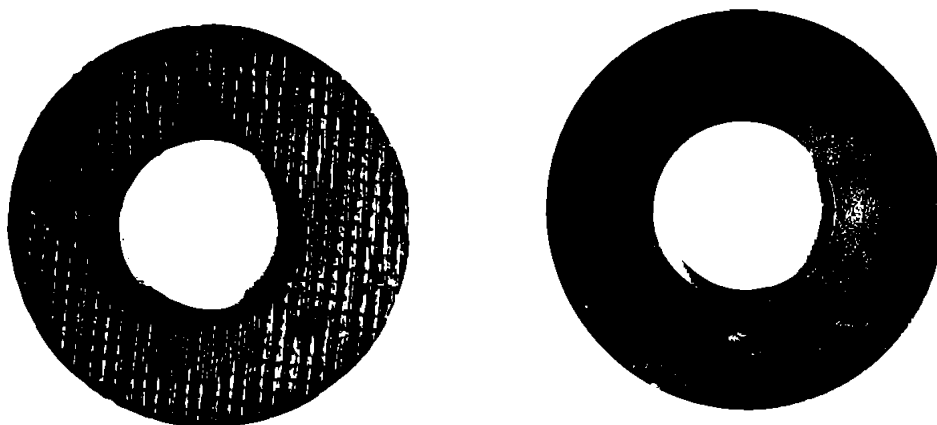
IV.3.3.2. Influența introducerii filtrelor metalice asupra structurii magnetilor

În procesul de presare anizotropă cu separarea fluidului cu filtre metalice s-au respectat parametrii tehnologiei de lucru, forța specifică de presare de $2,5\text{tf/cm}^2$ și densitatea la orud de $(3,2-3,4)\text{g/cm}^3$. Nu s-au făcut investigații privind compactizarea cu forțe specifice mai mari respectiv atingerea unor densități la orud mai ridicate, deoarece în tehnologia ceramiceilor nu se recomandă depășirea unor valori limită din acest punct de vedere. Explicația este dată de faptul că, la presare granulele de pulbere sînt supuse unor deformări care peste o anumită limită generează în produsul

crud tensiuni interne puternice care duc la crăpături și fisuri.

În consecință în cadrul cercetărilor s-au urmărit mai ales aspecte de natură macro și microscopică comparativ cu starea magnetilor presăți cu filtre organice.

În fig. IV.46 sînt prezentați doi magneti rezultăți fiecare prin presare cu scule echipate cu oțte un tip de filtru.



magnet presat cu filtru organic Fig. IV.46 magnet presat cu filtru metalic
Magnetii presăți cu filtre organice respectiv metalice
respectiv metalice

Se constată la analiza macroscopică că magnetul presat cu filtru metalic are suprafața de contact mult mai netedă ceea ce duc la micșorarea adăosului de rectificare de la 2,5 % la (0,8-1,2) % deci o reducere de c.o.a 60 %. Efectul se repercutază pozitiv în operația de rectificare prin reducerea consumului de material și energie și creșterea productivității.

În figura IV.47 sînt prezentate microfotografiile obținute prin prelucrarea stratului de suprafață a magnetilor, deci a straturilor care au fost în contact cu filtrele.

Se constată că în cazul magnetilor la care s-a adoptat filtrarea la presare cu filtre metalice porozitatea în zonele de contact este mult mai redusă.

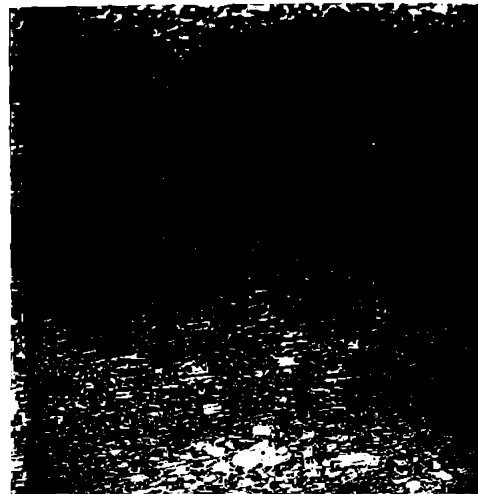
Explicația este furnizată și de graficele trasate în figura IV.48. Analizînd evoluția umidității în magnetul crud constatăm o repartizare mult mai uniformă, comparativ cu cele din fig. IV.32. În straturile de suprafață care au fost în contact cu filtrele umiditatea scade de la (12-14) % la (9-10) % deci o reducere de umiditate în suprafețe de 33%.

Aceasta determină creșterea densității la crud în zonele respec-

tive la valori înspre limita superioară a valorilor impuse tehnologic și anume (3,32-3,36) g/cm³



Magnet presat cu filtro organic



Magnet presat cu filtro metalic

Fig. IV.47
Microstructura stratului din suprafața magnetilor

În ansamblu, se observă o uniformizare a caracteristicilor pe toată secțiunea longitudinală a magnetului.

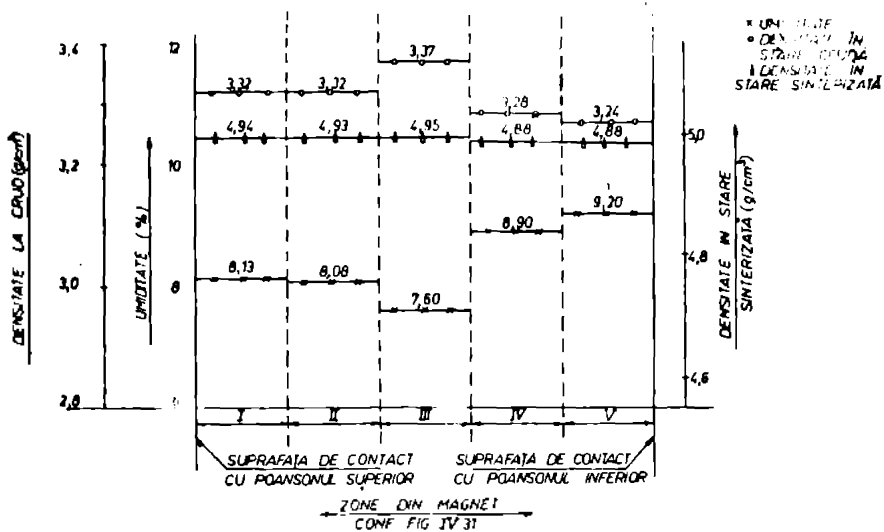


Fig. IV.48
Caracteristici fizico-structurale în cele 5 zone din magnet

Se impune precizarea că determinările s-au făcut pe magneți presăți din glem cu soluție aditivată. În legătură cu acest aspect trebuie avut în vedere faptul că eliminarea apei în totalitate chiar dacă ar fi posibilă practic, nu se urmărește deoarece ea are rol și de liant proporția necesară în acest scop fiind de (3-4) %.

În cazul în care se folosește soluția aditivată, lignina utilizată ca aditiv are și foarte bună calitate de liant, mărinind rezistența magnetului crud și favorizând compactizarea. În acest context restul de umiditate (5-7) % prezentă în magnet după presare este chiar necesară și nu se mai impune uscare îndelungată (24 ore) înainte de sinterizare.

IV.3.4.3. Efecte ale introducerii filtrelor metalice asupra caracteristicilor magnetice

În paragraful IV.2 s-a arătat influența pe care o are volumul de umplere al matriței în ceea ce privește orientarea radială la magneții segment. În afara acestui aspect, deficiențe de orientare se mai constată și la celelalte categorii de magneți (inelar, pastile cilindrice, paralelipipedici) și ele se datoresc construcției impusă a ansamblului de presare.

În figura IV.49 este schematizat procesul de orientare în contextul în care se folosesc filtre organice atât la presele T.O.S. cit și la presele semiautomate H.P.A. 100.

Se constată că datorită naturii materialelor (magnetice sau amagnetice) din construcția osulelor în zona de acțiune a punsonului superior are loc o concentrare a liniilor câmpului magnetic exterior în orientare. Concentrarea liniilor prin curbarea lor determină orientarea neuniformă a plachetelor de pulbere ele situându-se cu suprafața perpendiculară pe liniile de câmp și în consecință orientarea în zonele A din marginea magnetului va diferi de orientarea din zona B. În partea inferioară orientarea este uniformă (zonele C și D).

Efectul unei astfel de orientări defectuoase constă în diferențele mari de parametrii magnetici între cele două fețe ale magnetului, ele ajung până la 400 unități de obicei însă diferența este de 200 de unități.

Introducerea filtrelor metalice permite modificări constructive ale punsonului superior cu utilizarea unor materiale care să elimine curbarea liniilor câmpului magnetic de orientare figura IV.50.

Din figură se constată că prin fabricarea bușei 4 din material amagnetic liniile câmpului magnetic exterior sînt paralele în toată zona activă astfel încît și în zona de suprafață paralelă cu punsonul superior orientarea granulelor de pulbere este uniformă ceea ce

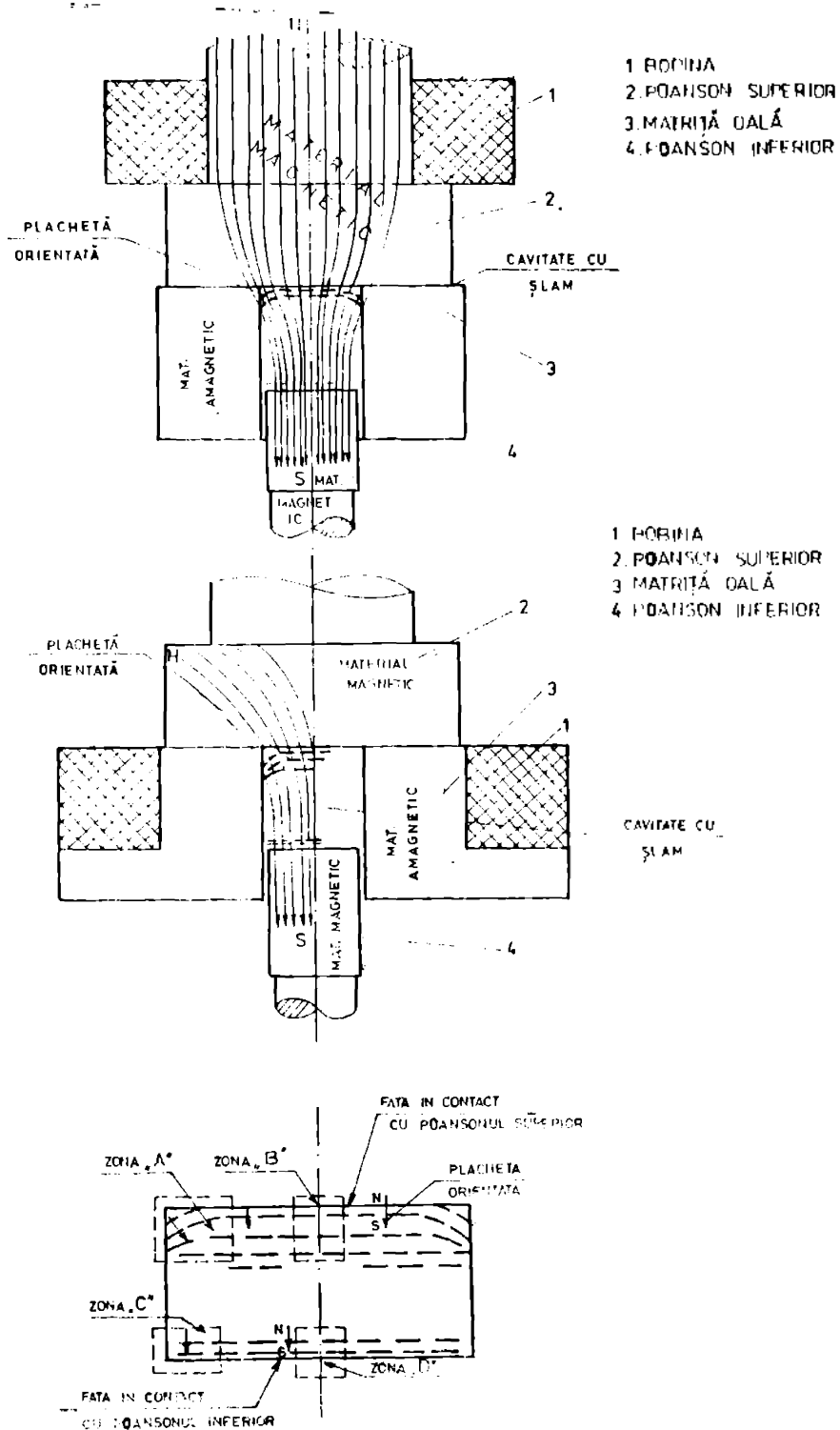
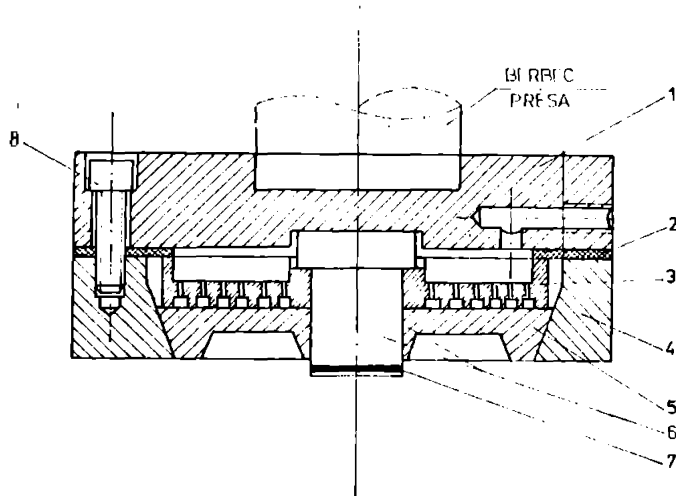


Fig.IV.49 Liniiile cîmpului magnetic de orientare



1. PLACĂ SUPERIOARĂ (MAT. MAGNETIC)
2. GARNITURĂ INELARĂ
3. PLACĂ INTERMEDIARĂ (MAT. MAGNETIC)
4. SUPORT FILTRU (MAT. MAGNETIC)
5. FILTRU BRONZ
6. BOLT
7. GARNITURĂ
8. ȘURUB FIXARE

Fig.IV.50 Forma constructivă a poansonului superior echipat cu filtru metalic

face ca proprietățile magnetice pe cele două fețe ale magnetului să fie sensibil egale. Acest lucru a fost verificat prin introducerea în ansamblul de presare a peansonului superior construit conform celui schițat în fig.IV.50.

În continuare, în vederea justificării afirmațiilor făcute se vor prezenta rezultatele obținute prin aplicarea la nivel industrial a filtrelor metalice în procesul de presare anisotropă a magnetilor ceramici din ferite de bariu 187,188 .

În prealabil se impun următoarele precizări:

- măsurătorile s-au efectuat pe eşantioane preluate din magnetii inelari ai căror cod în nomenclatura I.Ferite Urziceni este: FB - 2 - 81, fig.IV.51, acești magneti fiind destinați industriei electronice și ocupând totodată o pondere importantă în producția destinată exportului. Trebuie avut în vedere faptul că experiența în timp a dovedit că rezultatele în ceea ce privește îmbunătățirea caracteristicilor magnetilor prin introducerea filtrelor metalice sînt aceleași pentru toate categoriile de magneti fabricați la I.Ferite Urziceni ;

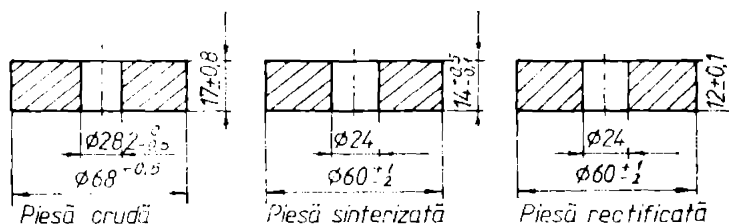


Fig.IV.51 - Magnet inelar tip FB-2+81

- analiza se referă la magnetii ceramici din ferite de bariu de tipul M, respectiv W, obținuți în aceleași condiții tehnologice diferența intervenind numai în ceea ce privește tipul filtrului utilizat, organic respectiv metalic.Evident că în cazul magnetilor din ferita W la sinterizarea acestora s-a avut în vedere reducerea conținutului de oxigen din atmosfera cuptorului pentru sinterizare conform celor prezentate în capitolul al III-lea în timp ce în cazul magnetilor din ferita M nu s-a impus această restricție ;

- la presarea anisotropă s-a lucrat cu volumul de umplere al matriței corespunzător concentrației șlamului de 80 % solid lichidul utilizat fiind aditivat în lignină conform celor prezentate în paragraful IV.2.6. În felul acesta din punctul de ve-

dere al avantajelor pe care le aduce volumul de umplere redus și prezentat în paragraful amintit nu au intervenit diferențe;

- intrucît microstructura magnetilor în ceea ce privește mărimea și uniformitatea grăunților cristalini influențează direct parametrii magnetici, așa cum s-a arătat în paragraful III.6.4, s-a avut în vedere ca regimul termic de sinterizare să fie același: $1230 \pm 10^{\circ}\text{C}$, timpul de vehiculare 16 ore, pentru evitarea influenței pe care o poate avea neomogenitatea structurală asupra caracteristicilor luate în studiu.

În fig. IV.52 - IV.57 sînt prezentate microstructurile eșantioanelor utilizate pentru măsurători realizate prin microscopie Scanning în secțiune perpendiculară respectiv paralelă cu liniile de câmp magnetic de orientare.

Din analiza aspectelor microscopice constatăm că nu intervin diferențe notabile în ceea ce privește mărimea și distribuția grăunților cristalini. În consecință din acest punct de vedere tratamentele termice de sinterizare au fost corect aplicate și nu sînt de natură să determine modificări ale parametrilor magnetici care să ducă la concluzii eronate.

Pentru determinarea parametrilor magnetici cu valorile trecute în tabelul IV.15 s-au trasat curbele de magnetizare (funcționare) pe histeresisgraph-ul Walker, în fig. IV.58 fiind reprezentate curbele corespunzătoare celor două fețe ale eșantionului dintr-un magnet din ferită de tipul M iar în fig. IV.59 aceleași curbe pentru un eșantion din ferită de tipul W. Parametrii magnetici fiind măsurați pe cele două fețe ale magnetilor (cea în contact cu peansoul superior și cea în contact cu peansoul inferior) s-au notat cu indicii a și b (exemplu pentru inducțiile pe fețe B_{ra} și B_{rb}).

Tabelul IV.15

Caracteristicile magnetilor din ferită de bariu tip M și tip W

MATERIAL	PARAMETRII MAGNETICI																			
	POLARIZAREA ÎN STABILIZAREA				TIMPUL COERCITIV τ_c				PARAMETRII PUNCTULUI DE FUNCȚIONARE								ENERGIA MAGNETICĂ W_{max}			
	B_r	H_c	B_r	H_c	τ_c	τ_c	τ_c	τ_c	B_r	H_c	B_r	H_c	B_r	H_c	B_r	H_c	B_r	H_c	B_r	H_c
M	175	100	15	0,36	1075	1720	2700	10	0,59	275	1700	2700	40	1,75	1700	1400	1400	20	1,25	1400
	175	100	15	1,28	1075	1720	2700	80	1,17	1700	1700	2500	70	2,10	1700	1700	1300	40	2,70	1700
W	170	170	10	0,6	1700	2700	2700	40	1,25	1700	2700	2700	10	1,75	1700	1400	1400	10	1,40	1400
	180	180	10	1,36	1700	2700	2700	110	1,58	1700	2700	2700	110	2,30	1700	1400	1100	110	2,00	1400



Fig. IV.52 SEM(7000x) Microstructura magnetului din ferită W presat cu filtru metalic



Fig. IV.53 SEM(7000x) Microstructura magnetului din ferită W presat cu filtru organic

BUPT

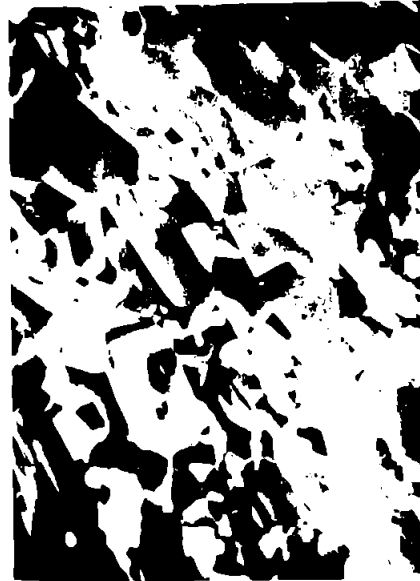


Fig.IV.54 SEM(7000x) Magnet din ferita M presat cu filtru metalic



Fig.IV.55 SEM(7000x) Magnet din ferita M presat cu filtru organic

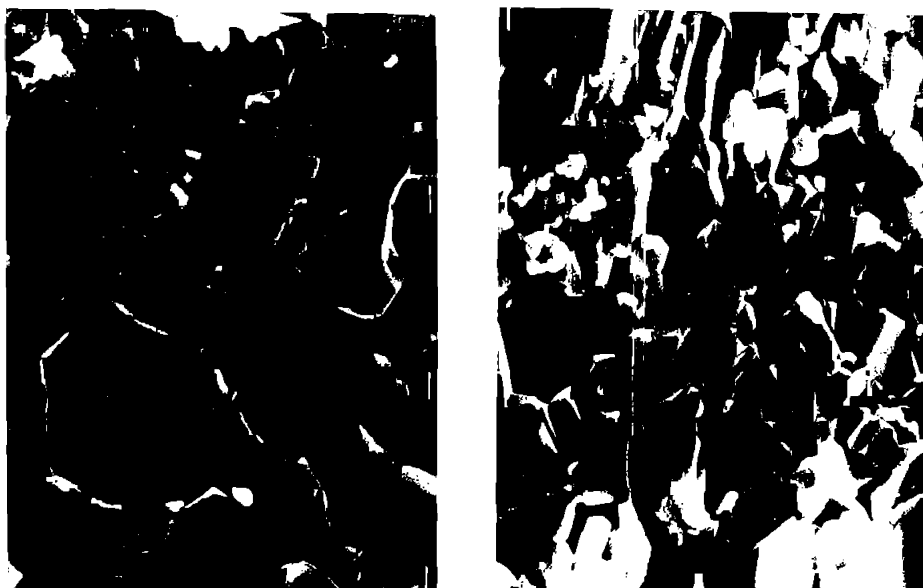


Fig.IV.56 SEM(7000x) Magnet din ferită W presat din șlam cu soluție aditivată și filtru metalic

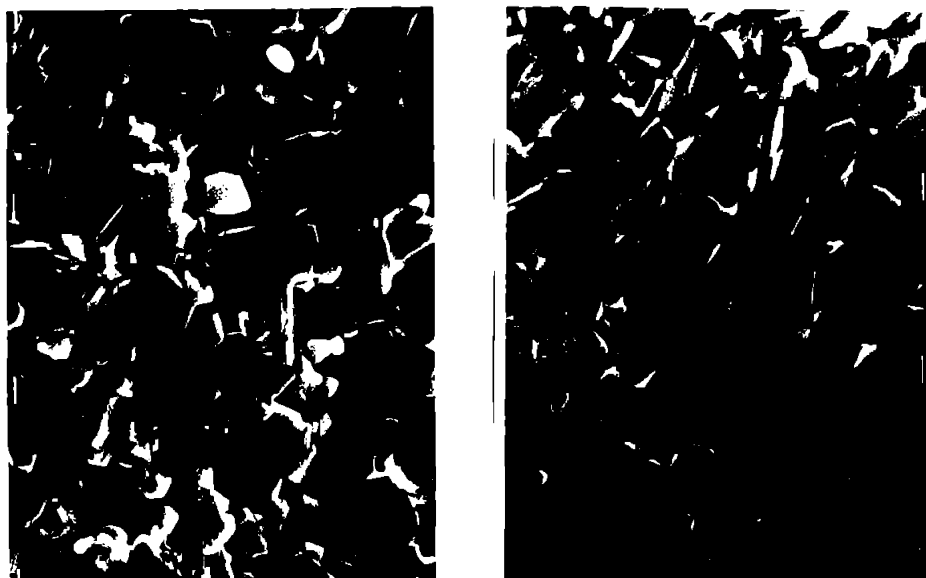


Fig.IV.57 SEM(7000x) Magnet din ferita M presat din șlam cu soluție aditivată și filtru metalic

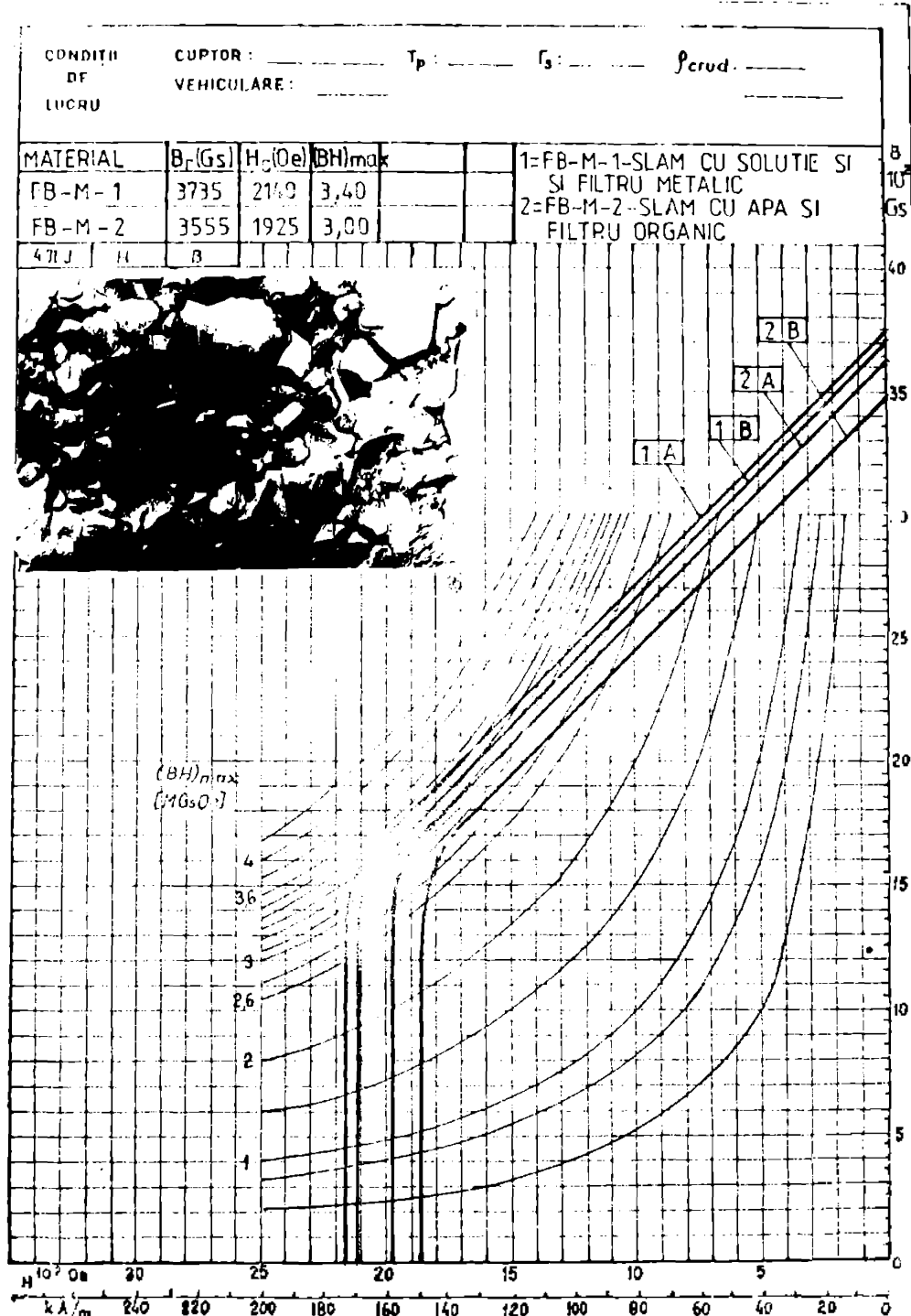


Fig. IV.53 Curbele de funcționare ale esanționului din ferită de tipul M

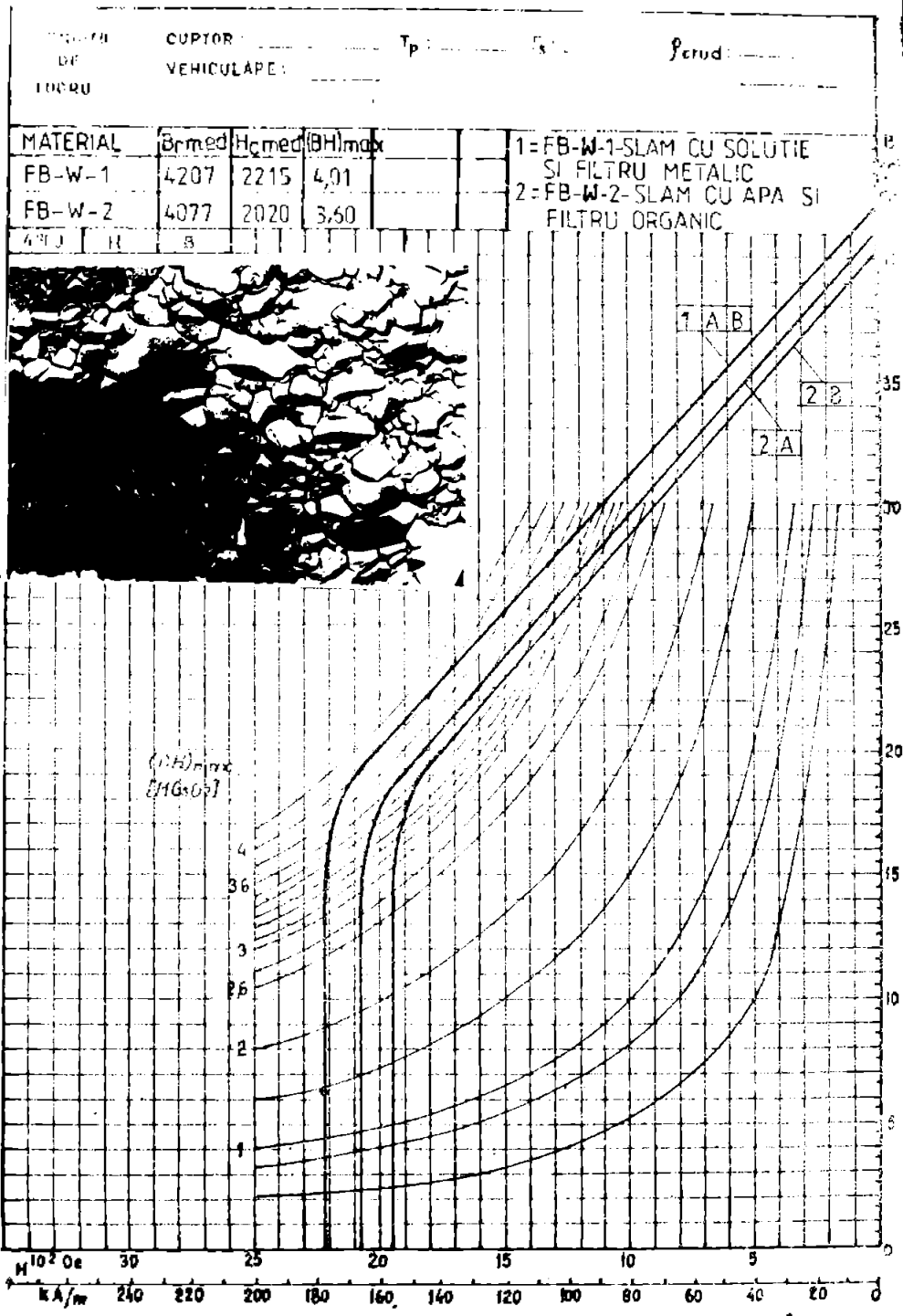


Fig.IV.59 Curbele de funcționare ale eșantionului din ferită tip W

Din analiza datelor din tabel rezultă următoarele :

- parametrii magnetici ai magneților fabricați din ferita W prezintă valori mai ridicate comparativ cu cei din ferita M astfel: B_r crește cu 11,23 % ; H_c cu 8 % și $(BH)_{max}$ cu 15 % ;

- în cazul utilizării tehnologiei optimizată nu intervin diferențe notabile ale proprietăților măsurate pe cele două fețe ale magneților, indiferent de materialul de fabricație în timp ce magneții fabricați conform procedurii inițial prezintă abateri între fețe surprinse în intervalul (100-150) unități ;

- din punct de vedere energetic se constată o creștere importantă în cazul magneților fabricați pe bază de ferită W. Comparând numai magneții se cele mai bune performanțe dar din materiale diferite rezultă o creștere a produsului de energie specifică maximă $(BH)_{max}$ cu 15 % comparativ cu cea a magneților din ferita de tipul M ;

- procedeul de elaborare are o importanță deosebită. În cazul magneților din ferita de tipul M funcție de procedeul de elaborare se înregistrează valori diferite ale energiei specifice. Dacă se lucrează conform procedurii inițial magneții se situează la limita minimă admisă 3,3 MGOe în timp ce magneții elaborați prin tehnologia optimizată ajung peste limita superioară 3,4 MGOe.

Îmbunătățirea produsului de energie magnetică maximă este determinată în special de creșterea gradului de orientare și reducerea volumului de umplere a matricei prin aditivarea șlamului de presare.

În producție, conform procedurii inițial se recurgea la introducerea unei cantități de ferită de stronțiu rezultată din magneții rebut în scopul ameliorării proprietăților magneților pe bază de ferită de bariu.

În cazul utilizării feritei W ca material magnetic și prin introducerea optimizărilor în procedeul tehnologic de elaborare a magneților se asigură o stabilizare a valorilor proprietăților magnetice la nivel superior celor din norma de produs.

IV.4. Efectele economice ale optimizărilor introduse în tehnologia de fabricare a magneților

Efectele economice determinate de optimizarea operațiilor de măcinare și presare anizotropă sînt rezultatul introducerii lichidului aditivat cu lignină la operația de măcinare și presare și, respectiv a filtrelor metalice din bronz cu 10 % Sn la operația de presare anizotropă.

Determinarea valorică a efectelor economice vizează :

- reducerea consumului de materiale auxiliare (filtre organice) ;
- creșterea productivității prin reducerea unor timpi de operație tehnologică ;
- reducerea consumului de energie electrică.

IV.4.1. Reducerea consumului de materiale auxiliare

Analiza economică a reducerii consumului de materiale auxiliare se referă pe de-o parte la reducerea prețului de cost privit numai din punctul de vedere al materialelor din care sînt confecționate filtrele iar pe de altă parte la reducerea prețului de cost general determinat de toate operațiile necesare obținerii și utilizării filtrelor.

În tabelul IV.16 sînt trecuțe valorile calculate ale prețurilor de cost vizînd filtrele utilizate în tehnologia inițială, respectiv actuală.

Tabelul IV.16

Costuri ale filtrelor organice și metalice

PROCEDEUL DE FABRICAȚIE	MATERIALUL DE TRĂNȘIT	CANTITATEA	COSTUL		COSTUL DE FABRICAȚIE AL FILTRULUI (în 1000 lei)
			INITIAL	ACTUAL	
INITIAL	SILICA	1000	1000	1000	1000
		1000	1000	1000	1000
ACTUAL	SILICA	1000	1000	1000	1000
		1000	1000	1000	1000

Pentru calculul prețului de cost al filtrelor utilizate în procedeul tehnologic industrial s-au avut în vedere pe lângă costul materialelor filtrante, toate celelalte cheltuieli: pentru confecționarea, întreținerea și deșeurile sculelor pentru ștanșat, pentru manopara de la ștanșarea filtrelor și pentru energia consumată la ștanșare.

În cazul filtrelor metalice utilizate în procedeul actual pe lângă costul materialului s-au mai avut în vedere cheltuielile pentru matrițele din grafit, energia consumată la sinterizare precum și costul hidrogenului folosit la sinterizarea filtrelor.

Deosebirea s-a avut în vedere faptul că la o singură montare filtrele metalice pot fi folosite la presarea a cca 20.000 bușe magneti. În calcule s-a avut în vedere numai această valoare fără a se ține seama că după decolmarea aceste filtre pot fi reutilizate. Practic nu s-a putut stabili durata de funcționare deoarece setul de filtre care s-au urmărit experimental funcționează din anul 1983 și pînă în prezent.

În ansamblu rezultă o eficiență economică de peste 99 % ca urmare a utilizării filtrelor metalice.

De asemenea utilizarea acestor filtre mai aduce marele avantaj prin faptul că se elimină consumul de materiale deficitare.

Trebuie avut în vedere faptul că la ora actuală hirtia constituie un astfel de material iar filtrele de hirtie se utilizează numai la o singură presare.

Prin prisma acestui aspect și cuprul constituie la ora actuală unul din materialele deficitare dar în condițiile în care un filtru metalic are o durată de utilizare practic nelimitată iar greutatea unui set de filtre (2 bucați) necesar presării magnetului luat în studiu este de 0,177 kg rezultă clar superioritatea și eficiența economică adusă de aceste filtre.

IV.4.2. Creșterea productivității

Creșterea productivității în condițiile procedurii optimizate este determinată de :

- reducerea timpului de măcinare cu oca 3 ore/șarjă ;
- eliminarea unor timpi auxiliari corespunzător montării filtrelor organice (pialei și hirtiei filtru) înaintea presării, respectiv desprinderea acelorși filtre după extragerea magnetului crud din matriță ;
- reducerea timpului efectiv de presare datorită filtrației optimizate prin filtrele metalice, a creșterii fluidității glemului prin aditivarea acestuia cu lignină și reducerii volumului de umplere al matriței.

În total timpul de presare pentru magnetul luat în studiu se reduce de la : 23 sec. timp efectiv de presare + 8 sec timp de montare și desprindere filtru = 33 sec, la 16 secunde care reprezintă timpul efectiv de presare. Prin urmare timpul total de presare se reduce cu oca 50 % , se are în vedere că cele 8 secunde necesare pentru montarea și desprinderea filtrelor organice reprezintă o valoare medie întrucât acest timp auxiliar este dependent de îndemnarea operatorului.

Urmare a reducerii timpului de lucru numai la operația de presare productivitatea a crescut de trei ori, de la 300 magneți/schimb (12 ore) la 900 magneți/schimb.

IV.4.3. Reducerea consumului de energie prin optimizarea procesului tehnologic

Reducerea timpilor de lucru la măcinare și presare are implicații directe privind reducerea consumului energetic la aceste operații.

Tabelul IV.17 cuprinde factorii determinanți și consumul anual la măcinare în cazul proceselor tehnologice inițial respectiv anual.

Tabelul IV.17

Consumul energetic anual la un agregat
de măcinare

Proces tehnologic	Puterea instalată a agregatului [kw]	Durata de funcționare pe o șarjă [ore]	Nr efectiv de șarje pe an [buc]	Consum anual [kwh]
	1	2	3	4
inițial	20	13	443	115200
actual	20	8	720	115200

Constatăm că anual se consumă la un agregat de măcinare 115.200 Kwh dar numărul șarjelor în situația actuală a crescut cu 277 șarje într-un an ceea ce reprezintă o creștere de 38,47 %.

Pe această bază s-au determinat reducerile de consumuri specifice conform tabelului IV.18.

Tabelul IV.18

Reducerea consumurilor specifice prin creșterea
productivității la un agregat de măcinare

Procedul tehnologic	Producție anuală [tone]	Consum energie electrică unitar [kwh / tonă]	Reducere consum unitar [%]	Creștere productivitate [%]	Valoarea economiei de energie pe an [lei]
	1	2	3	4	5
Inițial	232,68	495,1	—	—	—
Actual	302,40	384	23	30	79488

Rezultă reducerea consumului specific cu 23 % în procedeul actual pentru o creștere de productivitate de 30 %, ceea ce reprezintă o economie de energie electrică în valoare de 79.488 lei/an.

La operația de presare conform datelor din tabelul IV.19 reducerea consumului specific energetic este de 300 % față de procesul inițial.

.Tabelul IV.19

**Reducerea consumurilor specifice prin creșterea
productivității la operația de presare .**

Tipul tehnolog.	Producția anuală [tuc]	Puterea medie necesară la presare [kwh]	Timp mediu de presare ptr. o buc [h]	Consum energetic un buc [kwh/buc]	Consum energetic total anual [kwh]	Creștere productivi- tate [%]	Scădere consum specific energie [%]
	1	2	3	4	5	6	7
tehnol.	154500	0,95	0,11	0,030	5472	-	-
actual	432000	0,95	0,012	0,012	5472	300	300

**IV.5. Considerații privind avantajele introducerii optimiză-
rilor în tehnologia magnetilor ceramici**

Optimizările introduse ca urmare a cercetărilor întreprinse în cadrul acestui capitol sînt aplicabile în operațiile de măcinare umedă și presare umedă anisotropă din tehnologia magnetilor ceramici pentru orice magnet indiferent de materialul magnetic oxidic de fabricație. Cu alte cuvinte sînt eficiente atât în cazul magnetilor din ferite de bariu de tipul M sau W, cît și a celor din ferită de stronțiu sau calciu, bineînțeles cu particularizările impuse în special de timpii diferiți pentru măcinare determinați de finetea impusă pulberii, diferită de la un material la altul. Tratatul problemelor nu a fost exhaustiv din acest punct de vedere prin faptul că lucrarea se referă numai la magnetii din ferită de bariu.

Problema cea mai importantă deci e constituie analiza avantajelor și a dezavantajelor pe care le implică introducerea optimizărilor în tehnologia magnetilor analiza trebuind să se facă comparativ cu tehnologia neoptimizată.

Se impune în acest context recapitularea principalelor obiective avute în vedere în cadrul optimizării tehnologiei cu rezultatele tehnice scontate:

- aditivarea lichidului ; aditivat la măcinarea umedă și presarea anisotropă cu scopul reducerii timpului de măcinare și a eliminării în acest fel a defectelor introduse în rețeaua cristalină a granulelor de pulbere de ferită cu efecte privind proprietățile magnetice ale acestora și respectiv utilizarea aceluiași lichid în presarea umedă anisotropă cu scopul producerii coeficientului de frecare dintre granule și a reducerii volumului de umplere al matriței (creșterea conținutului de solid al glazului de la

60 % la 82 %) cu scopul îmbunătățirii procesului de orientare a cristalelor sub acțiunea câmpului magnetic exterior aplicat la presare

- înlocuirea filtrelor organice cu filtre metalice au scopul principal de uniformizare a caracteristicilor magnetilor în secțiunea transversală a acestora.

Privite în ansamblu optimizările introduse determină următoarele avantaje:

- îmbunătățirea proprietăților magnetilor apropiindu-se din acest punct de vedere de proprietățile materialului. Urmărind rezultatele din tabelul IV.15 constatăm că valorile limită pentru diferiți parametri magnetici se modifică în sensul că valorile limită superioare corespunzătoare magnetilor obținuți prin tehnologia neoptimizată devin valori limită inferioare pentru magnetii fabricați prin tehnologia optimizată.

Spre exemplu pentru magnetii din hexaferita de bariu norma de catalog pentru energia specifică maximă este cuprinsă în intervalul (3,0-3,2) MGsOe în timp ce aceiași magneti dar obținuți prin procesul tehnologic optimizat ajung la 3,40 MGsOe;

- uniformizarea caracteristicilor magnetice pe cele două fețe frontale ale magnetilor, tabelul IV.15;

- suprafețele frontale după sinterizarea magnetilor mult mai netede fig. IV.46 ceea ce duce la reducerea adaosului de rectificare (deci economie de material magnetic) dar cel mai important lucru rezultă din faptul că după rectificare magnetii nu mai prezintă ciobituri sau fisuri, normele de control din acest punct de vedere fiind deosebit de drastice în special la producția destinată exportului;

- datorită compactizării mult mai uniformă în tot volumul magnetilor contracțiile la rindul lor sînt uniforme astfel încît din punct de vedere dimensional magnetii se înscriu fidel în câmpul de toleranțe prescris rebuturile din acest punct de vedere fiind practic excluse.

Avantajele enumerate sînt privite strict din punctul de vedere al controlului tehnic pe fluxul tehnologic, problemele de detaliu fiind analizate în cadrul capitolului.

Din punct de vedere economic procedeul optimizat aduce avantaje majore astfel:

- se elimină consumul unor materiale deficitare și scumpe cum este cazul materialelor textile (pîsla) și a hirtiei. Implicat

se reduce și costul filtrelor de la cca 530 lei/1000 buc.magneți la cca 4 lei/1000 buc magneți dănd o reducere de 99 %(tab.IV.16);

- prin reducerea timpului de presare, fig.IV.45 și eliminarea unor operații auxiliare productivitatea procedurii crește de 3 ori(de la 300/magneți/schimb la 900 magneți/schimb);

- ca urmare a reducerii timpilor de măcinare și presare consumul de energie electrică se micșorează considerabil și anume la măcinare consumul unitar scade cu 30 % iar la operația de presare consumul unitar scade cu 300 %(tab.IV.18 și IV.19). Trebuie avut însă în vedere faptul că pe produs(magnet) scade consumul energetic și la operația de rectificare deoarece prin aplicarea optimizărilor tehnologice adaosul de rectificare se reduce de la 2,5 mm la cca 1 mm.

Referitor la dezavantajele rezultate prin introducerea noilor materiale în procesul tehnologic de elaborare a magneților ceramici problemele se analizează din două puncte de vedere:

- referitor la procesul tehnologic de elaborare al magneților în ansamblul său, deci pornind de la amestecul de materiale inițiale, elaborarea materialului magnetic oxidic și mai departe elaborarea magnetului diferențele se evidențiază în contextul unei analize comparative având în vedere materialul de fabricare a magnetului. Astfel luând în considerare magneții fabricați din ferita de bariu de tipul M respectiv cei fabricați din ferita de bariu tip W costul celor din urmă este cu 6,8 % mai mare pentru 1000 buc.magneți.

Explicația este furnizată de faptul că, pe de-o parte la fabricarea feritei de bariu tip W intervine un consum suplimentar de oxid de fier corespunzător raportului $n = \text{FeO}/\text{BaO} = 9$ față de $n = \text{FeO}/\text{BaO} = 6$ în cazul feritei de tipul M iar pe de altă parte în procesul de feritizare pentru elaborarea materialului și în cel de sinterizare pentru elaborarea magnetului se impune asigurarea atmosferei de azot pe când în cazul feritei de bariu de tipul M cele două tratamente se practică în aer;

- referitor la optimizările introduse în partea de proces tehnologic de elaborare a magnetului propriu zis și anume în operațiile de măcinare umedă și presare umedă anizotropă neintervenind diferențe nici o categorie de magneți(deci independent de materialul de fabricația al magnetului) nu se vor semnala diferențe.Se poate considera drept un dezavantaj faptul că pornind de la operația de măcinare se folosește pe lângă apă și o cantitate de 2,8 % substanță activă care este lignina se impun măsuri suplimentare de transport și de creare a unor spații de stocaj.

C A P I T O L U L al V-lea

C O N C L U Z I I

Lucrarea cuprinde rezultatele cercetărilor având ca scop optimizarea și modernizarea tehnologiei de elaborare la nivel industrial a magneților ceramici permanenți din ferite de bariu, concomitent cu introducerea în ciclul de fabricație a unui material cu parametri magnetici superiori, dându-se astfel posibilitatea de lărgire a spectrului de aplicare a magneților ceramici.

Atingera obiectivelor propuse spre rezolvare a fost posibilă ca urmare a cercetărilor întreprinse, acestea având o componentă fundamentală, dublată de una aplicativă, în vederea aplicării imediate în producția industrială la I. Ferite Ursiceni.

V.1. Contribuții aduse în cercetarea fundamentală privind sistemul feritei de bariu tip W

Cunoașterea fenomenelor care au loc în procesul de sinteză a feritei de bariu tip W, prin reacția în stare solidă a componentelor amestecului de materiale inițiale la încălzirea acestuia, a fost necesară pentru stabilirea condițiilor și a parametrilor optimi de tratament termic de feritizare în scopul asigurării posibilităților de elaborare la nivel industrial a acestui material, cu un consum minim de energie și în condițiile dotării întreprinderii de Ferite Ursiceni, avitându-se astfel șelutualile de dotare cu utilaje specializate.

Realizarea desideratelor amintite a fost posibilă prin cercetarea mecanismului și a fenomenelor care au loc la încălzirea reactanților în intervalul termic rezultat din diagrama de echilibru a sistemului $BaO-Fe_2O_3$ (fig.III.2), precum și a mecanismului și a transformărilor posibile la răcoirea produsului de reacție de la temperatura de sinteză până la temperatura ambiantă (fig.III.4).

Datele experimentale s-au obținut utilizându-se metode moderne de cercetare ca: analiza termogravimetrică, difracția de raze X și microscopia electronică.

Pe baza interpretării și analizei datelor de pe curbele termogravimetrice TG, DTG și DTA trasate la încălzirea amestecului omogen de materiale inițiale Fe_2O_3 și $BaCO_3$, în raport stoechiometric: $n = 9$, respectiv la răcoirea produsului de feritizare,

utilizând ca mediu de lucru aerul respectiv azotul iar ca mineralizator SiO_2 sub formă de cuarț, autorul și-a adus următoarele contribuții privind sinteza feritei de bariu tip W:

- stabilirea mecanismului general de sinteză a feritei de bariu tip W prin reacția în fază solidă a materialelor inițiale $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ și BaCO_3 , dozate în raport stoechiometric $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}=9$ (anexele III.17 și III.18 și fig.III.34) ;

- identificarea și explicarea naturii și rolului maximului endoterm marcat pe curba DTA la temperatura de 1364°C , corespunzătoare sintezei feritei W (anexa III.17 și fig.III.29). Pe baza analizei prin difracție de raze X (fig.III.30 și III.31) și a scăderii de greutate marcată pe curba TG s-a putut stabili că acest maxim corespunde disocierii hematitei cu formarea magnetitei ceea ce determină activarea procesului de reacție și creșterea ratei de formare a compusului (relațiile III.14 și III.15) ;

- identificarea și explicarea naturii și rolului maximului extern marcat la temperatura de 1445°C pe curba DTA (anexa III.17). Acest maxim corespunde sfârșitului procesului de cristalizare a magnetitei formată la 1364°C în stare amorfă (fig.III.32) fapt care accelerează procesul de reacție în stare solidă ;

- identificarea și explicarea maximului endoterm marcat la temperatura de 1480°C (anexa III.17) și care corespunde sfârșitului procesului de sinteză al feritei de bariu tip W ;

- reducerea temperaturii de sfârșit de sinteză a feritei de la 1480°C la 1350°C ca urmare a utilizării azotului în atmosfera de lucru a cuptorului (fig.III.35 și III.36). Această problemă este tratată în literatura de specialitate raportându-se valori termice similare dar, în condiții care nu se pot realiza decât la nivelul laboratorului și anume atmosfera din cuptor trebuind să atingă presiuni foarte scăzute de oxigen ;

- introducerea SiO_2 sub formă de cuarț cu rolul de mineralizator în reacția de sinteză a feritei, astfel că, pentru un conținut de cuarț de (0,6-0,8) % din conținutul de hematită al amestecului de materiale inițiale, temperatura de sfârșit de sinteză se reduce pînă la $(1320-1330)^\circ\text{C}$. Introducerea cuarțului cu rolul de mineralizator în cadrul lucrării s-a făcut ținîndu-se seama de faptul că modificările alotropice în intervalul termic de sinteză acționează pozitiv asupra activării proceselor de reacție în stare solidă cu consecințe pozitive privind reducerea temperaturilor de sinteză ceea ce s-a și dovedit experimental (fig.III.39) .

Și problema utilizării SiO_2 în tehnologia feritelor este

tratată în literatura de specialitate, cu deosebirea că, nu se acordă importanță etării acestuia, în cadrul experimentărilor utilizându-se SiO_2 sub formă de tridimit sau cristobalit. De asemenea influența acestui mineralizator este analizată din punctul de vedere al efectului său asupra dimensiunii granulației materialului ;

- stabilizarea feritei de bariu tip W de la temperatura de sinteză, pînă la temperatura ambiantă prin răcirea în atmosferă de azot cu un conținut de maxim 0,5 % oxigen, deci același cu mediul în care s-a făcut încălzirea ;

- stabilirea granulației optime a hematitei folosită ca reactiv alături de BaCO_3 în sinteza feritei de bariu tip W. Pe baza cercetărilor s-a stabilit intervalul optim de granulație al hematitei în limitele $(6,5-9)\mu\text{m}^2/\text{g}$, valori pentru care procesele de sinteză ale feritei se situează în intervalul termic minim $(1280-1350)^\circ\text{C}$ (fig. III.38) ;

V.2. Contribuții în cercetarea aplicativă privind sinteza feritei de bariu tip W

În cadrul cercetării aplicative s-au avut în vedere posibilitățile de elaborare ale feritei de bariu tip W la nivel industrial, în condițiile dotării întreprinderii de Ferite Urziceni.

În consecință s-au efectuat cercetări privind elaborarea materialului în cuptoarele tip Schmidt cu atmosferă de lucru azotul și dotate cu aparatură tip Servemex-OA 137 pentru analiza conținutului de oxigen al atmosferei din cuptor. Cercetările au avut la bază rezultatele obținute în cercetarea fundamentală, avîndu-se în vedere condițiile de lucru schiabate față de cele oferite de analiza termogravimetrică, în sensul că vehicularea în cuptoarele industriale se face pe zone ceea ce, pe lângă temperatura de tratament termic, implică și timpul de vehiculare (practic e menținere iseternă).

În această direcție auterul revendică următoarele contribuții:

- stabilirea parametrilor optimi de tratament termic de feritizare: temperatura de lucru $(1200-1280)^\circ\text{C}$, (fig. III.45); timpul de vehiculare în zona de lucru (4-6) ore, (fig. III.46); atmosfera de lucru din cuptor, azotul, introdus cu un debit de 5,7 l/h ceea ce asigură un conținut de oxigen al atmosferei de max. 0,5%;

- obținerea în condițiile producției industriale a unui produs de feritizare pe bază de ferită de bariu tip W avînd magnetizarea specifică la saturație în limitele $(70,98-73,45)\text{Gcm}^3/\text{g}$. Pen-

tru controlul tehnice pe fluxul de producție s-a convenit ca parametru de control al gradului de feritizare valoarea de $70,0 \text{ Gcm}^3/\text{g}$

V.3. Contribuții în cercetarea fundamentală privind optimizarea și modernizarea procesului tehnologic de fabricare a magnetilor ceramici

În acest domeniu având la bază deficiențele constatate în analiza procedurii inițiale de fabricare a magnetilor ceramici din ferita de bariu, s-a impus orientarea cercetării asupra procesului de aditivare a lichidelor cu efecte privind transformările la nivelul solid-lichid și respectiv aprofundarea problemelor privind identificarea calitativă și cantitativă a tensiunilor interne pe baza difracției de raze X.

În soluționarea acestor probleme autorul și-a adus următoarele contribuții:

- elaborarea unei soluții aditivată cu lignină cu calități și efecte superioare spei în operațiile de măcinare umedă și presare umedă anisotropă. Soluția nou elaborată este constituită din apă și lignină, conținutul de lignină fiind de 2,8 % lignină din conținutul de solid al șlamului pentru presare (tab. IV.1 și fig. IV.8, IV.9). Utilizarea ligninei ca substanță activă în procesul de aditivare se justifică prin faptul că pe lângă calitățile bune pe care le prezintă ca substanță tensioactivă este și foarte ieftină și ușor de procurat, fiind un residu în procesul tehnologic de prelucrare al celulozei ;

- introducerea unui nou parametru „ σ ”, sumit grad de cristalinitate, superior în ceea ce privește determinarea calitativă și cantitativă a prezenței tensiunilor interne în granulele de pulbere măcinată, față de măsurile similare din literatura de specialitate (tab. IV.4-IV.6 și fig. IV.20-IV.23).

V.4. Contribuții în cercetarea aplicativă privind optimizarea și modernizarea procesului tehnologic de fabricare a magnetilor ceramici

Cercetarea aplicativă în domeniul tehnologic de fabricare a magnetilor și-a propus ca principal obiectiv îmbunătățirea procesului tehnologic la nivel industrial reflectată prin efecte tehnico-economice superioare față de procedul inițial.

Având la bază atât rezultatele obținute în cercetarea fundamentală cât și cercetările în direcții conexe privind dezideratul amintit autorul revendică următoarele contribuții:

- îmbunătățirea operației de măcinare, ca urmare a introducerii în proces a noului lichid aditivat, reflectată prin reducerea

timpului de măcinare umedă de la (10-12) ore la (7-8) ore, (tab. IV.2 și fig. IV.10-IV.12), cu efecte privind micșorarea densității de defecte în rețeaua cristalină a pulberii rezultată la măcinare (6-10) % ceea ce duce la îmbunătățirea parametrilor magnetici ai acestora (tab. IV.7) ;

- creșterea conținutului de solid din șlamul pentru presarea umedă anisotropă de la max. 60 % în cazul șlamului cu apă până la max. 82 % în cazul șlamului cu lichid aditivat. Aceasta determină creșterea gradului de orientare la presarea în câmp magnetic de la (57-62) % la (72-74) % cu efecte privind îmbunătățirea caracteristicilor magnetice și a calității magnetilor (tab. IV.8 și IV.15) ;

- introducerea în operația de presare umedă anisotropă a unor noi filtre realizate prin sinterizare din pulbere sferică de bronz având caracteristici filtrante și mecanice superioare filtrelor organice folosite în tehnologia modernizată (tab. IV.13 și fig. IV.34, IV.40-IV.43) ;

- asigurarea posibilităților de realizare a unei suprafețe netede a filtrelor metalice elaborate ca urmare a aplicării prelucrării electroerozive și a stabilirii parametrilor optimi de prelucrare (tab. IV.12 și fig. IV.39). Aceasta are ca efect îmbunătățirea calitativă a magnetilor (fig. IV.46) și reducerea adaosului de rectificare de 2,5 la (0,8^{1,2}) mm ;

- reducerea timpului de presare ca urmare a înlocuirii filtrelor organice cu noile filtre (fig. IV.44 și IV.45), cu efecte privind creșterea productivității procedurii. Pe baza cercetărilor în această direcție s-a elaborat un grafic de stabilire a timpului de presare funcție de volumul magnetului în condițiile utilizării filtrelor metalice și care a fost adoptat în producția industrială (fig. IV.45) ;

- îmbunătățirea structurii magnetilor rezultați la presarea cu filtre metalice (fig. IV.47 și IV.48) cu efecte privind îmbunătățirea caracteristicilor magnetice.

V.5. Efectele tehnico-economice ale cercetării

Efectele tehnico-economice ce urmează a fi prezentate în continuare corespund situației din producția industrială a magnetilor ceramici din ferite de bariu după introducerea în producție a noului material magnetic respectiv a optimizării și modernizării procesului tehnologic ca urmare a introducerii în proces a noului lichid pentru măcinare și presare umedă anisotropă și a noilor filtre.

Comparativ cu procedeul industrial inițial, se obțin urmă-

toarele avantaje:

- îmbunătățirea calitativă a magnetilor reflectată prin îmbunătățirea parametrilor magnetici și reducerea diferenței dintre acești parametri pe cele două fețe ale magnetilor (tab. IV.15), determinate de creșterea gradului de orientare ca urmare a utilizării noului lichid aditivat pentru șlam și a filtrelor metalice. Se constată că dacă în procedeul inițial norma de control pentru energia specifică magnetică era între limitele (3,0-3,2) MGsOe, pentru magnetii obținuți prin procedeul modernizat aceasta se situează în limitele (3,60-4,00) MGsOe ;

- reducerea consumului de materiale deficitare și scumpe rezultate ca urmare a înlocuirii filtrelor organice (hârtie de filtru, pislă, pânză de sillon) cu filtrele metalice. Aceasta se traduce în efectul economic de reducere a costului global al filtrelor de la 523,20 lei/1000 buc. magneti la 3,77 lei/1000 buc. magneti ceea ce reprezintă o eficiență economică de 99,29 % (tab. IV.16) ;

- creșterea productivității globale de 3 ori, determinată de reducerea timpului de măcinare cu 3 ore și a timpului de presare cu 50 %. Se impune precizarea că nu s-a avut în vedere micșorarea timpului de rectificare pe fețele magnetilor determinată de reducerea adaosului de rectificare de la 2,5 mm/față la (0,3-1,2) mm/față ;

- reducerea consumului specific energetic cu 25 % la operația de măcinare usedă respectiv cu 300 % la operația de presare usedă anizotropă (tab. IV.18 și IV.19). Aceste reduceri sînt determinate de micșorarea timpilor necesari în operația de măcinare respectiv presare ca urmare a introducerii noului lichid aditivat și a noilor filtre.

V.6. Perspective și recomandări în vederea continuării cercetării

Referitor la perspectivele de continuare a cercetării în direcțiile abordate în cadrul lucrării autorul consideră a fi eficiente următoarele recomandări :

- studiul influenței pe care-o are raportul de amestecare a reactanților asupra temperaturii de sinteză și a compoziției produsului de reacție. În acest sens se recomandă cercetarea reacțiilor în stare solidă în cazul unor amestecuri omogene de materiale inițiale cu raportul $n(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO})$ diferit de 9 și anume în intervalul (8,4-9,2) ;

- studiul efectului pe care-l are în ceea ce privește reducerea intervalului termic de sinteză a feritei, înlocuirea hematitei în amestecul omogen de materiale inițiale cu magnetita, în condițiile utilizării aceluiași mediu de încălzire cu cel determinat în lucrare și anume intrăucerea azotului în cuptor cu debitul de 5,7 l/h, asigu-

rîndu-se astfel reducerea conținutului de oxigen al atmosferei din cuptor pînă la 0,5 %. Recomandarea este justificată de faptul că, pe de-o parte prin eliminarea oxigenului din cuptor magnetita nu se mai poate oxida cu formarea hematitai, iar pe de altă parte, prin prezența ei în amestec, procesul de sinteză probabil că se accelerează (rel.III.15) nemaifiind necesară descompunerea prealabilă a hematitai la 1334°C (rel.III.14) ;

- studiul posibilităților de reducere a temperaturii de sinteză a feritei de bariu tip W prin aplicarea unei măcinări intermediare, între două calcinări. Recomandarea se bazează pe datele din literatura de specialitate potrivit cărora în practica tehnologică de elaborare a ceramicelor prin metoda pirometalurgică se recomandă activarea mecanică cu efecte privind introducerea unei cantități suplimentare de defecte în rețea și deci din punct de vedere termodinamic creșterea conținutului de entalpie liberă ceea ce duce la accelerarea reacțiilor în stare solidă ;

- studiul influenței în procesul de sinteză a feritei de bariu tip W a diferiților mineralizatori care, fie că își modifică starea alotropică în intervalul termic de încălzire accelerînd procesul de reacție, fie că fiind formați din atomi cu rază atomică mică, difuzează în produsul de reacție intermediar determinînd activarea reacțiilor ca urmare a creșterii energiei libere prin distorsionarea rețelei ;

- cercetarea posibilităților de utilizare a unor filtre ceramice în operația de presare uscadă anizotropă. Recomandarea este justificată de faptul că în felul acesta se elimină complet consumul de materiale deficitare.

Rezultatele obținute în cercetarea fundamentală au constituit baza cercetărilor aplicative care au permis introducerea feritei de bariu tip W și a optimizărilor tehnologice în circuitul industrial de fabricare a magnetilor ceramici permanenți din ferite de bariu la întreprinderea de Ferite din Urziceni.

Ca problemă de perspectivă rămîne aplicarea feritei de bariu tip W ca material pentru fabricarea magnetilor ceramici destinați dispozitivelor magnetoelectrice pentru aparate de măsură și control.

În această direcție materialul magnetic corespunde din punctul de vedere al caracteristicilor magnetice pe care le imprimă magnetilor dar rămîne de pus la punct problema orientării radiale în operația de presare anizotropă care urmează să se facă după alte principii față de procedeul actual.

Aplicarea la nivel industrial a rezultatelor cercetărilor s-a

făcut pe baza a două contracte de cercetare-proiectare încheiate cu Întreprinderea de Ferite din Urziceni, însumând o valoare de 600 mii lei și cu concursul specialiștilor din Întreprinderea respectivă.

Lucrarea cuprinde 130 de figuri, 42 de tabele și 46 de fotografii reprezentând structuri macroscopice și microscopice.

Au fost consultate 195 de referințe bibliografice în cadrul cărora autorul raportează rezultatele cercetărilor experimentale în 11 lucrări publicate.

B I B L I O G R A F I E

1. ADAMS, Z., HUBBARD, W.M. și SYLES, A.M.: *Journal Applied Physics*, 23, (1982) 1207.
2. ALBANESE, G., ASTI, G.: *Il Nuovo Cimento, Serie X, vol. 58, 11, X.* 1968, 480.
3. ALBANESE, G., ASTI, G.: *Il Nuovo Cimento, Serie X, vol. 58B, 11, XII, 1968, 467.*
4. ALBANESE, G., ASTI, G. și CARBUCICCHIO, M.: *Applied Physics*, 11, (1976), 81.
5. ALBANESE, G., DARIU, A.: *Ceramurgia Int.* 5, (1979), 3.
6. APPENDINO, P., MONTOROSI, M.: *Ann. Chim., Roma*, 63, (1973), 449.
7. ARENDT, R.H.: *Journal of Applied Physics*, 44, 7, (1973), 3300.
8. ARENDT, R.H.: *Journal Solid State Chem.*, 8, (1973), 339.
9. ASTI, G.: *Intermag.*, (1981).
10. ASTI, G., CARBUCICCHIO, M., DARIU, A., LUCCHINI, G. și SLOKAR, G.: *J. Magn. Magn. Mat.*, 20, (1980), 44.
11. AUNIAN-BAJANI, L.: *Stud. și Cerc. Chim.*, 19, 10, (1971), 1093.
12. BALBASHOV, A.M., MAKAROV, V.A., MAKAROV, S.F., POVITSKI, V.A. și CARVONENKIS, A.Y.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 34, (1970), 943.
13. BALLY, D., BENES, L. și MANAILA, R.: *Difracția razelor X și a neutronilor*, Ed. Tehnică, Buc., (1972).
14. BANKS, S., ROBBINS, M. și TAUBER, A.: *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B-1, (1962), 196.
15. BAKAR, W.: *Proceed 8th Int. workshop on Rare earth Magnets and Their Applications*, Ed. K.J. Sfrnat Dayton, Ohio, (1985), 1.
16. BARS, D., DIAMANDASCU, L., RUSI, A., TARABASANU MIHAILA, D., MORARIU, M. și TEODESCU, V.: *J. Mat. Sci.*, 21, (1986), 1118.
17. BASEL, H.B. von: *Intermag.*, 1981.
18. BATTI, P.: *Ann. Chem., roma*, 50, (1960), 1461.
19. BATTI, P.: *Annali Chem., roma*, 55 (1965), 98.
20. BATTI, P., DITZELLA, F.: *Annali Chem., roma*, 55, (1965), 397.
21. BECHERESCU, D., CRISTEA, V., MARX, F., MENESSY, I., și WINTER, F.: *Chimia stării solide*, vol. I., Ed. Tehn. și Enciclol., Buc., 1983.
22. BECHERESCU, D., CRISTEA, V., MENESSY, I. și WINTER, F.: *Chimia stării solide*, vol. II., Ed. Științ și Enciclol., Buc., 1987.
23. BECHERESCU, D., CRISTEA, V., MARX, F., MENESSY, I. și WINTER, F.: *Metode fizice în chimia silicatilor*, Ed. Științ. și Enciclol., Buc., 1977.
24. BECKER, J.J., LUBORSKY, F.E. și MARTIN, D.L.: *I.S.S.A. Trans. Magn.*, MAG-4, (1968), 84.
25. BELLANIRA, N.V., IVANOVA, I.V. și SAKSONOV, Iu.G.: *Neorgan. Him.*, 23, 11, (1978), 2924.
26. BOIDNKO, V.S.: *Fiz. Met. Met.*, 47, (1979), 430.
27. BOROVİK, S.S., YAKOVLEVA, N.G.: *Fiz. Met. Met.*, 13, (1962), 470.
28. BOROVİK, S.S., YAKOVLEVA, N.G.: *Fiz. Met. Met.*, 14, (1962), 927.
29. BOROVİK, S.S., YAKOVLEVA, N.G.: *Fiz. Met. Met.*, 15 (1963), 164.
30. BOTTONI, C., CANDOLFO, D., CACCHETTI, A., și MASOLI, P.: *Instit. Di Fisico Dell'Universita di Ferrara* (1975), 253.
31. BRAUN, P.B.: *Philips Res. Rep.*, 12, (1957), 491.
32. BROEK, C.A.M. van der, STUIJTS, A.L.: *Ferrox-dure Philips Technical Review*, vol. 37, Nr. 7 (1977).
33. BURZO, Z.: *Magneți permanenți*, vol. I., Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1986.
34. BURZO, Z.: *Magneți permanenți*, vol. II., Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1987.
35. BURZO, Z.: *J. Physics*, 40, C5, (1979), 184.

36. BYE, G.C., HOWARD, C.R.: J. Appl. Chem. Biotechnol., 21, (1971), 319.
37. CARTOCETI, A., SCANLETTI, F. și STAINCORT, S.: Ceramurgia, No. 1, (1976), 39.
38. CAVALLOTTI, P., ROBERTY, R., CARTOCETI, A. și SCANLETTI, E.: I. E. S. Trans. Magn. MAG-15, 3 (1979), 1072.
39. CAPUN, ANU, V. (Coord): Materiale pentru electronică, Buc., Ed. Tehnică, 1981.
40. CĂDIGHIAN, S.: Ferite, Ed. Tehn. Buc., 1966.
41. CHIN, C.Y., JIN, M.L., GREEN, R.C., SHARWOOD, R.C. și WERNICK, J.H.: Journal Applied Physics, 52, (1981), 2536.
42. CHOL, C., DAMAY, P.: Bull. Soc. France Ceram., 75, (1967), 61.
43. COCHARDT, A.W.: German Patent 1.911524, (1961).
44. COCHARDT, A.W.: Journal Applied Physics, 37, (1966), 1112.
45. CONTRAUL DE CERCLTALS: S-32/1980, Centrul de Chimie, Timisoara.
46. CHAIK, D.J.: Magnetic Oxides, vol. I, John Wiley Sons, 1975.
47. DAVIS, A.D., BITLER, W.R., BRADY, R.C., RINDONS, R.C.: Amer. Ceram. Soc. Bull., 52, (1973), 372.
48. DESCHAMPS, M.M.A., BAKTAUT, F.: Academie des Sciences, 17 iul. (1957), 3069.
49. DESCHAMPS, R.G.: Brevet No. 2115534/24.11.1970, Franța.
50. DOMAZER, H.G.: Proceed 3rd Europ. Conf. on Hard Magnetic Materials, Amsterdam, (1974), 140.
51. DOMSA, AL., PAUFALVI, A., NICOLAS, V., BOTHA, L., COLAN, N. și BUZOLIANU, P.: Metalurgia pulberilor, Ed. Tehn., Buc., 1966.
52. DROFENIK, M., HANZEL, D. și MOLJK, A.: J. Mater. Sci. B, (1973), 924.
53. DROFENIK, M., KOLAR, D.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. Ver. Deutsch. Email. Fachlente, 47, (1970), 666.
54. EFREMOV, G.L., PATHOVA, I.I.: Izv. An. SSSR, Neorgan. Mater., 16, 1 (1980), 139.
55. FACHEZZI, G.: Ceramurgia, anno VI, nr. 1, (1976), 26.
56. FACHEZZI, G., GIACOVA, L.: Ceramurgia, No. 3, (1974), 163.
57. FALK, R.B.: Journal Applied Physics, 37, (1968), 1108.
58. FISCHER, G.: Powder Metallurgy International, 9, No. 1 (1975).
59. FISCHER, G.: Powder Metallurgy International, 1, No. 9, (1978).
60. FRIE, L.H., SCHLEBER, M. și STRIKIAN, S.: Phys. Rev. 118, (1960), 657.
61. FRICYS, S., KARALY, J. și ZOLTAN, S.: Magyar Ker. Pol. Joprat, 75, (1970), 222.
62. FUCARU, C., IVASCU, V.: Electrotehnica, 9, (1969), 124.
63. GADALLA, A.M., HENNICKS, N.W.: Powder Metallurgy International, vol. 8, No. 2, (1976), 61.
64. GASTORF, K.S., MACLEJKO, K.: Ferrites Proceed. I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
65. GASTORF, K.S., MACLEJKO, K.: Ferrites Proceed. I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
66. GRAPPI, G., TURELLI, M.: Atti Notit Ass. Italia, Met., 26, 11, (1971), 308.
67. GHITA, C.: Brevet R.S.R., No. 77495.
68. GHITA, C.: Ser. de comunic. electronica aplicată, I.P.T.V. Timiș., 2, (1979), 484.
69. GHITA, C. și STANCIU, I.: A II-a Conf. de magnetism, Iași, (1980), 381.
70. GIARDA, L.: Ceramurgia, Anno VI, No. 1, (1976), 33.
71. GLASS, H.L., STEARNS, F.S. și ADKINS, L.K.: Ferrites Proceed. I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
72. GOTO, J., TAKAHASHI, K.: Journal Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, 17, (1971), 193.

73. GOTO, J., HIGASHIMOTO, M. și TAKAHASHI, K.: Journal Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, 21, (1974), 21.
74. HABERY, F., VELICESCU, M., și KOČEK, A.: Inter. J. Magn. 5, (1973), 161.
75. HABERY, F., KOČEK, A.: I. Conf. Trans Magnetics MAC-12, 6, (1976), 983.
76. HABERY, F.: Ferrites Proceed. I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
77. HABERY, F., KOČEK, A.: I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980), 356.
78. HABERY, F., LECKA-BUCON, A., NESENER, M., și VEIL, R.: INTERMAG Conf., (1980), 4.
79. HAESE, J., HAAT, A.T. Vander: Patent SUA 3530551, 1970.
80. HANEDA, K., MIYAKAWA, C., și KOJIMA, H.: Journal Amer. Ceram. Soc., 57, (1974), 354.
81. HARADA, H.: Ferrites Proceed. I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
82. HARADA, H.: I.C.F. Proc., 1980.
83. HEIMKE, C. von: Berichts der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 39, 6, (1962), 326.
84. HEIMKE, C. von: Zeitschrift für angewandte Physik, 17, 3, (1964), 181.
85. HOOK, H. J. von: J. Amer. Ceram. Soc., 47, (1964), 579.
86. IPRIN, A.: Materiale electrotehnice, Ed. Did. și Ped., Buc., 1979.
87. IRELAND, J. R.: US Patent 2980617, 1962.
88. IVANOVA, V. I.: Patent URSS, Nr. 356702, 1972.
89. JIN, S.: IEEE Trans. Magn., MAC-15, (1979), 1748.
90. JIN, S., CHIN, C. Y., și WOKSIEWICZ, B. C.: IEEE Trans. Magn., MAC-16, (1980), 139.
91. JIHE, LUI., YUZHANG, Z., HONGZHEN, J., și HONGQU, Z.: Xerox Tongbao, 25, (1980), 388.
92. JONES, R. R.: IEEE Trans. Magn., MAC-15, (1979), 1774.
93. KANEKO, H., HOMMA, M., și NAKAMURA, K.: AIP Conf. Proc., 5, (1972), 1088.
94. KANEKO, H.: Proceed. Seventh Int. Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets and Their Applications, Beijing, China Academic Published, (1983), 421.
95. KOJIMA, H.: Sci. Rep. LITU, 47, (1955), 540.
96. KOJIMA, H., KANEKO, H.: Ferrites Proceed. I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
97. KOJIMA, H.: Ferromagnetic Materials, Vol. 3, North Holland Publ. Company (1982), 306.
98. KOLAK, E., DRČENIC, M.: Proc. Brit. Soc., 18, (1970), 125.
99. KUSHINSKAYA, E. A., TITENKO, A. G., PASENKO, V. P., MOROSOVA, E. P., KLOČEK, I. F., și SAPOČENKO, S. A.: Poroskovia Metallurgia, 11, 179 (1977), 56.
100. ISMAÏLS, H.: Rev. Phys. Appliqués, 2, (1974), 819.
101. LOTGERING, F. K.: J. Inorg. Nucl. Chem., 9, (1959), 113.
102. LOTGERING, F. K.: J. Inorg. Nucl. Chem., 16, (1960), 100.
103. LOTGERING, F. K., VROMANS, P. H. G. M., și HUYBERTS, M. A. H.: J. Appl. Phys., 51, (1980), 5913.
104. LOTGERING, F. K., LOCHLI, P. R., și STAPPEL, R. P. von: J. Phys. Chem. Solids, 41, (1980), 481.
105. LIU, JI-ZHE, MUI, TONG-SANG, JING, IZANG, ZI-Jun., și ZHAI, HONG-fu.: Ferrites I.C.F. Proc., sept.-oct., Kyoto, (1980), 350.
106. LUBCHSKY, F. E.: J. Electrochem. Soc., 108, (1961), 1138.
107. MACAROVICI, C. Gh., MACAROVICI, D.: Chimie oxidicr subli și utilizările lor, Ed. Acad. R. S. R., Buc., 1975.

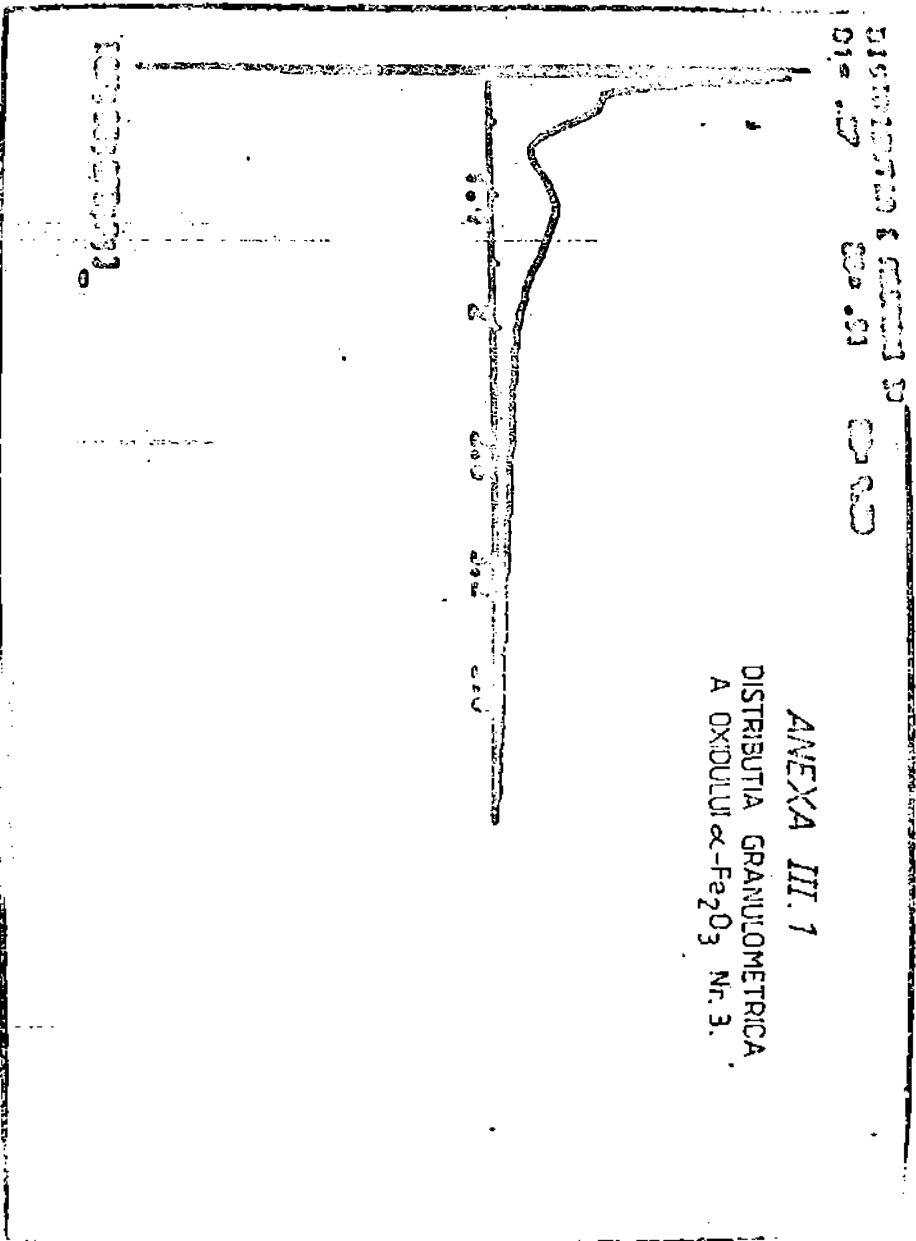
108. MAKINO, H., KIMURA, Y și SUZUKI, M.: Journal Japan Inst. Metals, 28, (1964), 483.
109. MAKINO, H., KIMURA, Y.: Journal Applied Physics, 36, (1965), 1185.
110. MALCHANOVA, G.I., ROSYAKOVA, M.G., și KOLTSOV, S.I.: Inorg. Mat., 15, (1979), 1598.
111. MANGRA, M.: CONTRACT DE CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ 5246(1981).
112. MANGRA, M.: Contract de cercetare științifică Nr. 117c/1988
113. MANGRA, M., BIRTAN, M.: A III-a Conf. Naț. de Mat. Pulb., Cluj-Napoca, 1, (1988).
114. MANGRA, M., DUMITRIU, M.T., și IONITA, V.: Simpoz. Naț. de Stud. Mat. și Tratat. Term., Iași, Ed. a II-a (1986), 173.
115. MANGRA, M., DUMITRIU, M.T.: Simpoz. Naț. de Stud. Mat. și Tratat. Term., Ed. a III-a, Craiova, (1988), 408.
116. MANGRA, M., IONITA, V.: Simpozion Galați, (1983), 230.
117. MANGRA, M., IONITA, V.: Sesiunea „Materiale Noi”, Buc., Acad. R.S.R., 1988 (opre public, în Rev. Materiale pt. Constr).
118. MANGRA, M., IONITA, V., și DUMITRIU, M.T.: A III-a Conf. Naț. de Mat. Pulb., Cluj-Napoca, 1 (1988).
119. MANGRA, M., MĂHLĂNȚĂU, M. și IONITA, V.: Simpoz. Naț. de Stud. Mat. și Tratat. Term., Ed. II-a, Iași (1986), 179.
120. MANGRA, M., TRUSCULESCU, M., VIDA-SIMITI, I., și IONITA, V.: Sesiunea „Asimilarea de mat. noi în industr. metalurg.”, Acad. R.S.R., Buc., 1984 (în „Metalurgia”, 37, (1985), 474.
121. MANGRA, M., VRACIU, C., IONITA, V., și SORTE, D.: Sesiunea „Modernizarea proceselor tehn. în constr. de mașini”, Craiova, (1983), 226.
122. MARCON, G., REFFEN, R., și LEMAIRS, H.: IEEE Trans. Magn. MAG-14, (1978), 683.
123. MASUMOTO, H., KOBAYASHI, T., și WATANABE, K.: J. Japan Inst. Metals, 31, (1967), 254.
124. Mc CAIG, M.: Permanent magnets in theory and practice. Pentech Press, London, Plymouth, 1977.
125. McZ, C.D., JESCHL, J.C.: Journal of Applied Physics, 34, 4 (part 2), (1963), 1271.
126. METZER, A., BASCUI, E., BANIL, L.A.M., și GORIN, G.: US Patent 3796793, 12 mart., 1974.
127. MICHEL, L.A.: Phénomènes magnétiques et structure, Masson, Paris, 1966.
128. MIHALKOVA, G.P., TSATURYAN, S.A., și BASCOVA, V.I.: Patent URSS Nr. 367466, 1973.
129. NAKASIMHAN, K.S.V.L.: Proceed 5th/mt Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets and Their Applications, Roanoke, Virginia (1981), 629.
130. NESBITT, E.A., WARNICK, J.H.: Rare-Earth Permanent Magnets, Academic Press, New York, 1973.
131. OHTANI, T., KATO, N., KOJIMA, S., KOJIMA, K., SAKAMOTO, Y., KONNO, I., TSUKAHARA, M., și KUBO, T.: IEEE Trans. Magn. MAG-13, (1977), 1328.
132. OHTSUKI, S., ASANO, T., și HIKICHI, S.: Patent Japonia, Nr. 7350294, 1973.
133. OKAMOTO, S., OKAMOTO, S.I., și ITO, T.: Acta Crystallogr. B 29, (1973), 832.
134. OKAMOTO, S., SEKIZAWA, H., și OKAMOTO, S.I.: J. Phys. Chem. Solids, 36, (1975), 591.
135. OLSON, B.D., CLENDENEN, R.L.: Patent SUA, Nr. 3853975, 1974.
136. ORON, M., SHTLIKMAN, S., și THEVES, D.: J. Mat. Sciences, 4, (1969), 581.
137. PARENOV, V.V., ILYUSHCHENKO, N.G., IVANOVA, I.V., SOLOMATIN, V.A., și SOROKINA, T.A.: Akad. Nauk Ukr. SSR, Metallofiz., 20, (1968), 208.

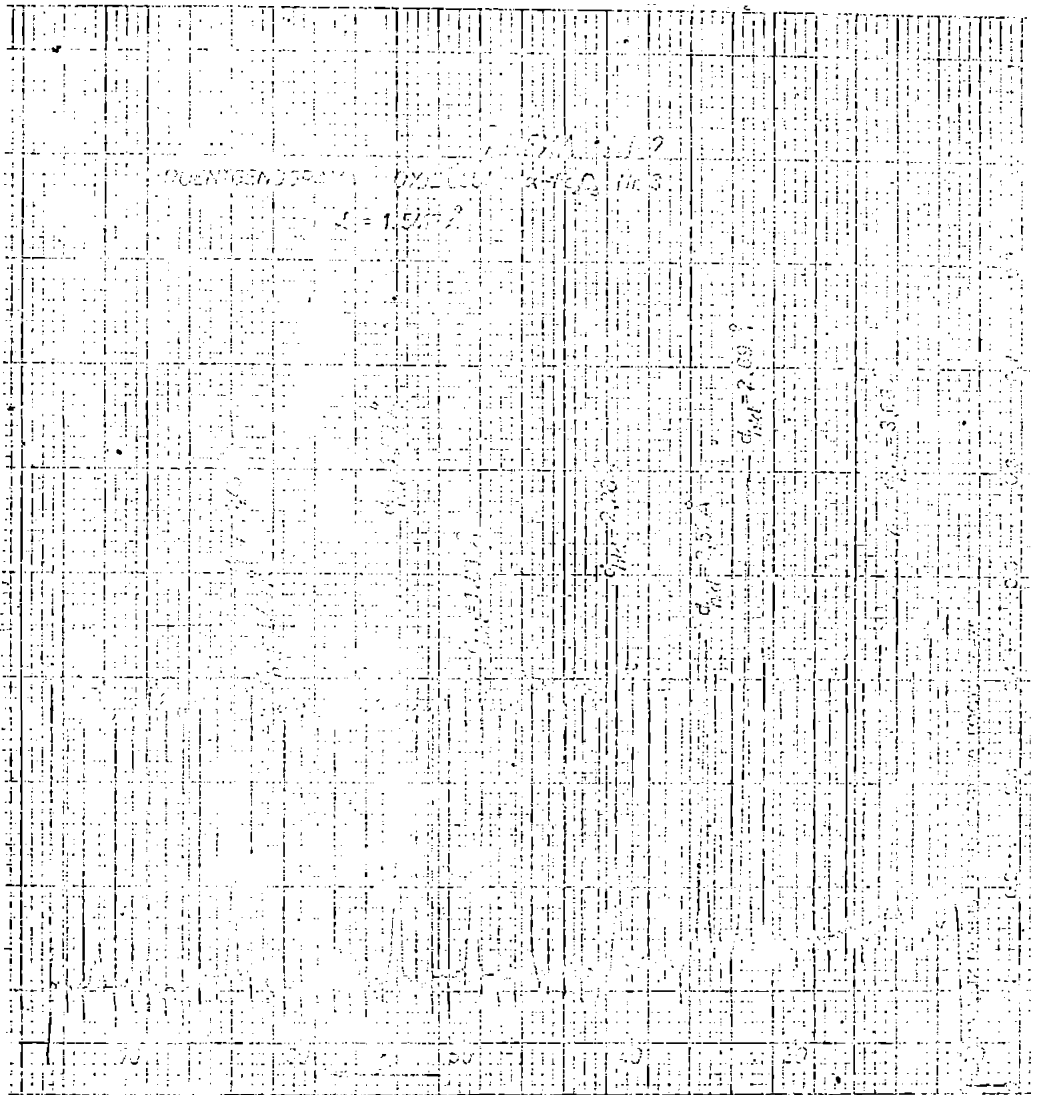
138. PARKER, R.J.: Ferrites Proceed I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
139. PARKER, R.J.: Ferrites Proceed I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
140. PARKER, R.J.: Proceed. 7th Int. Workshop on Rare-Earth Cobalt Magnets and Their Applications, Beijing, (1983), 161.
141. PASCAL, P.: Nouveau traité de chimie minérale, Tome XVII, Ed. Masson, Paris, 1967.
142. PASHCHENKO, V.P., KAPISTIN, N.P., LITVINOVA, O.G., STEPANOVA, Yu.D., SHERBO, D.Ya., et SHAPARENKO, S.A.: Inorg. Mat., 16, (1980), 109.
143. PAULUS, M.: Preparation Conditions of the Ferrites, 1972.
144. PEREKALINA, T.M., CHEPARIN, V.P.: Fiz. Tverd. Tela, 9, (1967), 217.
145. PEREKALINA, T.M., VINNIK, M.A., ZVEREVA, R.I., et SCHUROVA, A.P.: Izv. VUZ, 59, (1970), 1490.
146. PIATIK, I.M.: Spovednik, Moskva, ENERGIJA, (1980), 128.
147. PLANCHARD, E., BRONNER, C.: IEEE Trans. Magn. MAG-6, (1970), 304.
148. POPESCU, CH., IFRIM, A., CEDIGHIAN, S., LEFTER, C., NICOLAE, M., et ICHIM, D.: Materiale electrotehnice. Proprietati et utilizari. Ed. Tehn., Buc., 1976.
149. PUSKAREV, V.P., WALALY, I.B., et IVANOV, A.V.: Poroscevaia Metallurgia, 11, (1978), 191.
150. QIAN, X., SVANS, B.J.: Journal Applied Physics, 52, (1981), 2523.
151. RAO, P.M., GERARD, A., et GRANDJEAN, F.: J. Magn. Magn. Mat., 15-18, (1980), 645.
152. REED, J.S., FULKATH, R.M.: Journal of The Amer. Ceram. Soc., 56, No. 4, (1973).
153. RENSEN, J.G., SCHULLER, J.A. et WILKINSON, J.S.: J. Phys., 32, C1-924, (1971).
154. ROBBINS, M., BARKS, E.: J. Appl. Phys., 34, (1963), 1260.
155. ROOS, W.: J. Amer. Ceram. Soc., 63, (1980), 601.
156. RUTHER, K.J.: Ferrites Proceed I.C.F., sept.-oct., Kyoto, (1980).
157. SADLER, A.G.: J. Can. Ceram. Soc., 34, (1965), 155.
158. SAGAWA, N., FUJIMURA, S., TOGAWA, N., YAMAMOTO, N., et MATSURA, J.: J. Appl. Phys., 55, (1984), 2083.
159. SAGAWA, N., FUJIMURA, S., YAMAMOTO, N., MATSUI, Y., et HIRAGA, K.: Proceed. INTERMAG Conf., Hamburg, IFC., april., (1984), 64.
160. SAI, T.: Patent Japonia, Nr. 7364497, 1973.
161. SAUER, CH., KOBLER, V., et ZINN, W.: J. Phys. Chem. Solids, 39, (1978), 1197.
162. SCHIEBER, M.: The American Ceramic Society Bull., vol. 40, No. 9, sept., (1961), 563.
163. SCHINKMANN, A. von. H.T.M., 1960, H2, 42.
164. SHIMIZU, S., HOKINCHI, S.: Mat. Trans., 1, (1970), 330.
165. SMIT, J., WIJN, H.P.: Ferrites, Philips Technical Libraryindhoven, 1959.
166. SCLACOLU, M., BULZAN, M., et SICAL, E.: Revue Roumaine de Chimie, 21, 4, (1976), 545.
167. SPARCHEZ, Z., VINA-SIMITI, I., STABO, L., PALPALVI, A., et CHICINAS, I.: Simposion "Tehnologia neconventionala", Timisoara, (1986), 65.
168. STABLEIN, H., HILLBRAND, J.: Proceed. 7th Int. Symposium on Reactivity of Solids, Bristol, England, (1972), 84/1.

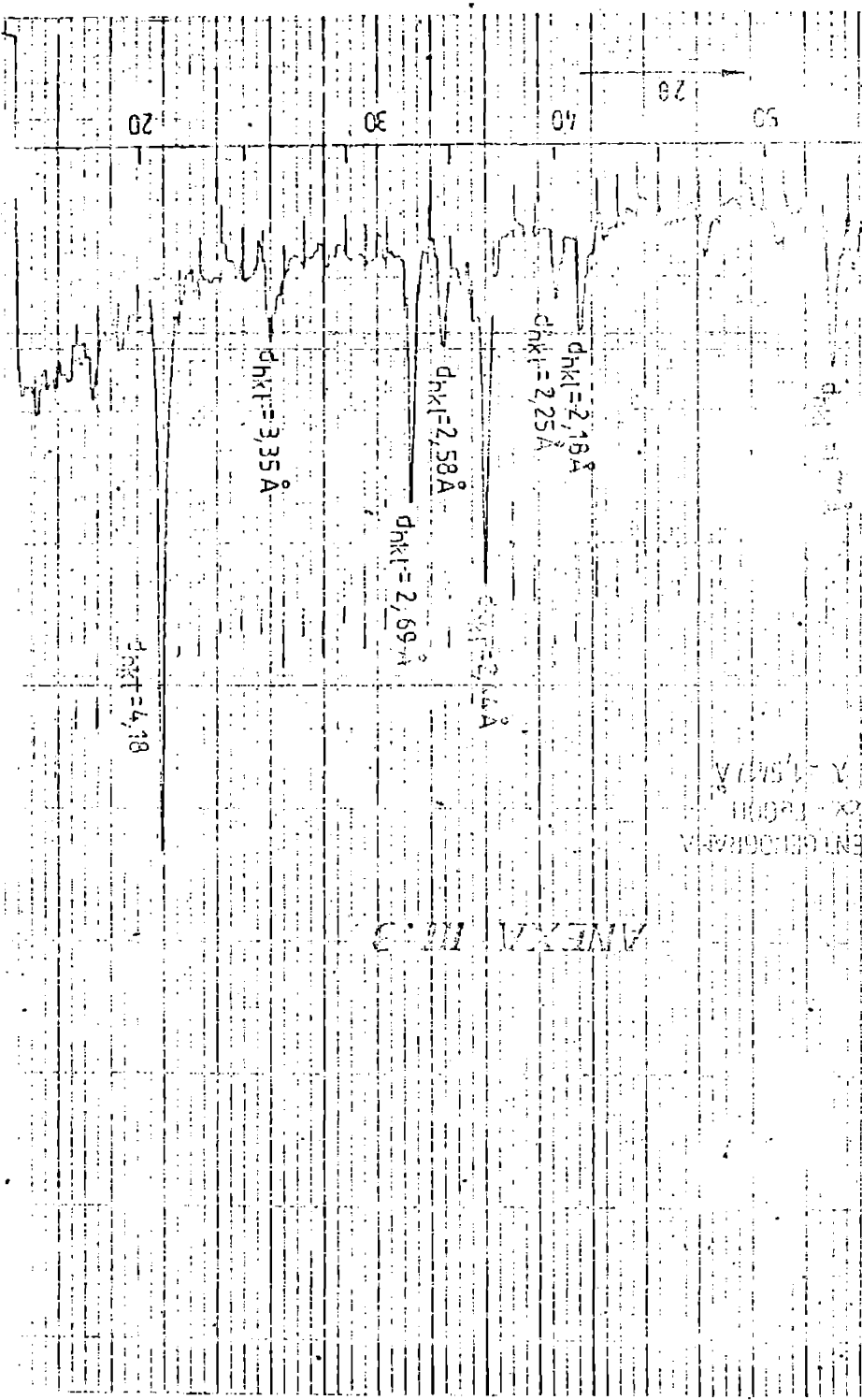
169. STABLEIN, H., MAY, W.: *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 46, II, 2, (1969), 69.
170. STABLEIN, H., MAY, W.: *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 46, II, 3, (1969), 126.
171. STABLEIN, H., WILBERHAND, J.: *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-2, No. 3, (1966), 459.
172. STAPHELENS, R.A.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 35, (1959), 106.
173. STRATEN, P.J.M. Van der., METSELAAR, H.J.: *Cryst. Growth*, 48, (1980), 114.
174. SUTARNO, BOWMAN, W.S., ALEXANDER, C.E., *et* CHILDS, J.D.: *Journal of the Canadian Ceramic Society*, 38, (1969), 10.
175. SUTARNO, BOWMAN, W.S., *et* ALEXANDER, C.E.: *Journal of the Canadian Ceramic Society*, vol. 32, (1970), 33.
176. TABAKU, K., NIZU, T., *et* ICARASHI, Z.: *Patent Japonia Nr.* 7541092, 1975.
177. TAKADA, T., KIYAMA, M.: *Ferrites Proceed I.C.F., sept.-oct., Kyoto*, (1980).
178. TAKANA, K.: *Patent Japonia* 50-12448, 1979.
179. TARBELLS, H.S., KRAIK, D.J.: *Magnetic Materials*, Wiley-Interscience London, New-York, Sidney, Toronto, 1977.
180. TENZER, R.K.: *Journal of Applied Physics*, 34, 4 (part 2), (1963), 1267.
181. TENZER, R.K.: *Journal of Applied Physics*, 36, 3 (part 2), (1965), 1180.
182. TUDOR, D.M.: *Thermal analysis of minerals*, ABACUS Press, 1976.
183. TOMBS, T.L.: *Patent BFG, Nr.* 2055495, 1971.
184. TORII, M., KOBAYASHI, H., *et* OKUDA, H.: *Ferrites Proceed I.C.F., sept.-oct., Kyoto*, (1980).
185. TAKADA, Teshio, IKEDA, Yasunori, YOSHI-NAGA, Hiroshi., *et* BANJO, Yoshiohika: *Proceed of the Intern. Conf. on Ferrites, July (1970), Kyoto*, 275.
186. TOWNES, W.D., PANG, J.H., *et* PERROTTA, A.J.: *Zeit. Kristallogr.*, 125, (1967), 437.
187. TRUSCULESCU, M., MANOARA, M.: *A II-a Conf. Nat. de Met. Pulberilor, Cluj-Napoca*, 2, (1983), 191.
188. TRUSCULESCU, M., MANOARA, M., VRACIU, G., *et* IOHITA, V.: *Simpoz. Nat. de Stud. met. et tratam. term., Ed. a III-a, Craiova*, (1981), 401.
189. VLASOVA, N.I., KANDAUROVA, G.S., SHUR, Ya. S., *et* BYKHANOVA, N. N.: *Fiz. Mat., Mat.*, 51, 1 (1981).
190. WEST, R.C., BLANKENSHIP, A.C.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, 7 (1967).
191. WIJN, H.P.J.: *Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, New Series, III/46, Berlin, (1970), 552.
192. WULLKOPF, H.: *Physica*, 80B, (1975), 129.
193. WULLKOPF, H., GRIGENK, W.: *Powder Metallurgy International*, vol. 7, 2, (1975).
194. YAMAGUCHI, T., MATSUKI, H., *et* TAKU, A.: *Patent Japonia Nr.* 7449474, 1974.
195. YAMAGUCHI, T., NOMURA, T.: *Ferrites Proceed I.C.F., sept.-oct., Kyoto*, (1980).
196. YAKAHOTO, H., YAMAGUCHI, T., *et* NAGAKURA, M.: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15, (1979), Nr. 1.
197. ZAINULABIDIN, A.K., PASHCHENKO, V.P., KLOCHAI, I.F., ANTONOVA, S.A., KLIKOV, V.V., *et* STRUKALOVA, S.F.: *Poroskovaja Metallurgija*, 6, (1988), 65.
198. ZIJLSTRA, H.: *Philips Technical Review*, vol. 34, No. 8, (1974) 193.

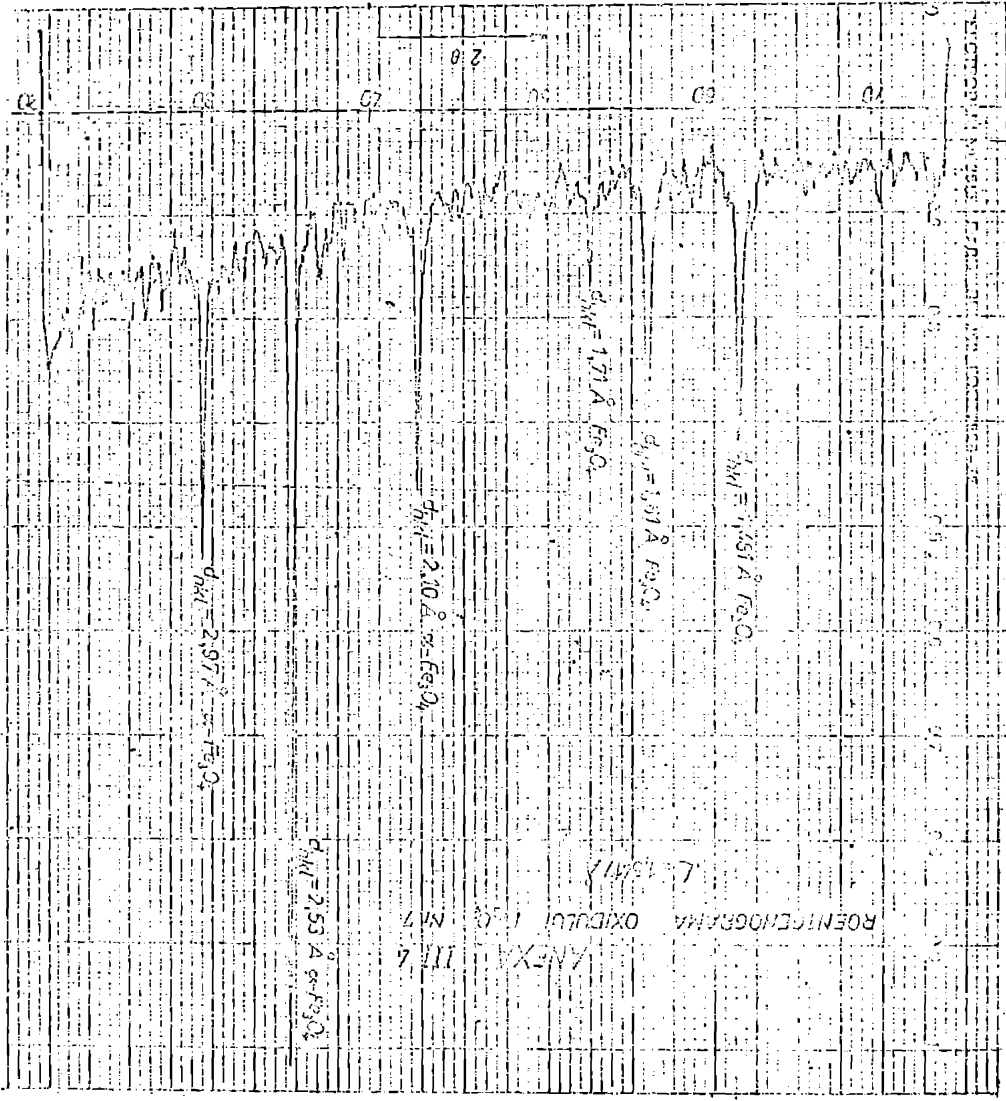
DISTRIBUTIA GRANULOMETRICA
A OXIDULUI α -Fe₂O₃

ANEXA III. 1
DISTRIBUTIA GRANULOMETRICA
A OXIDULUI α -Fe₂O₃ NR. 3.





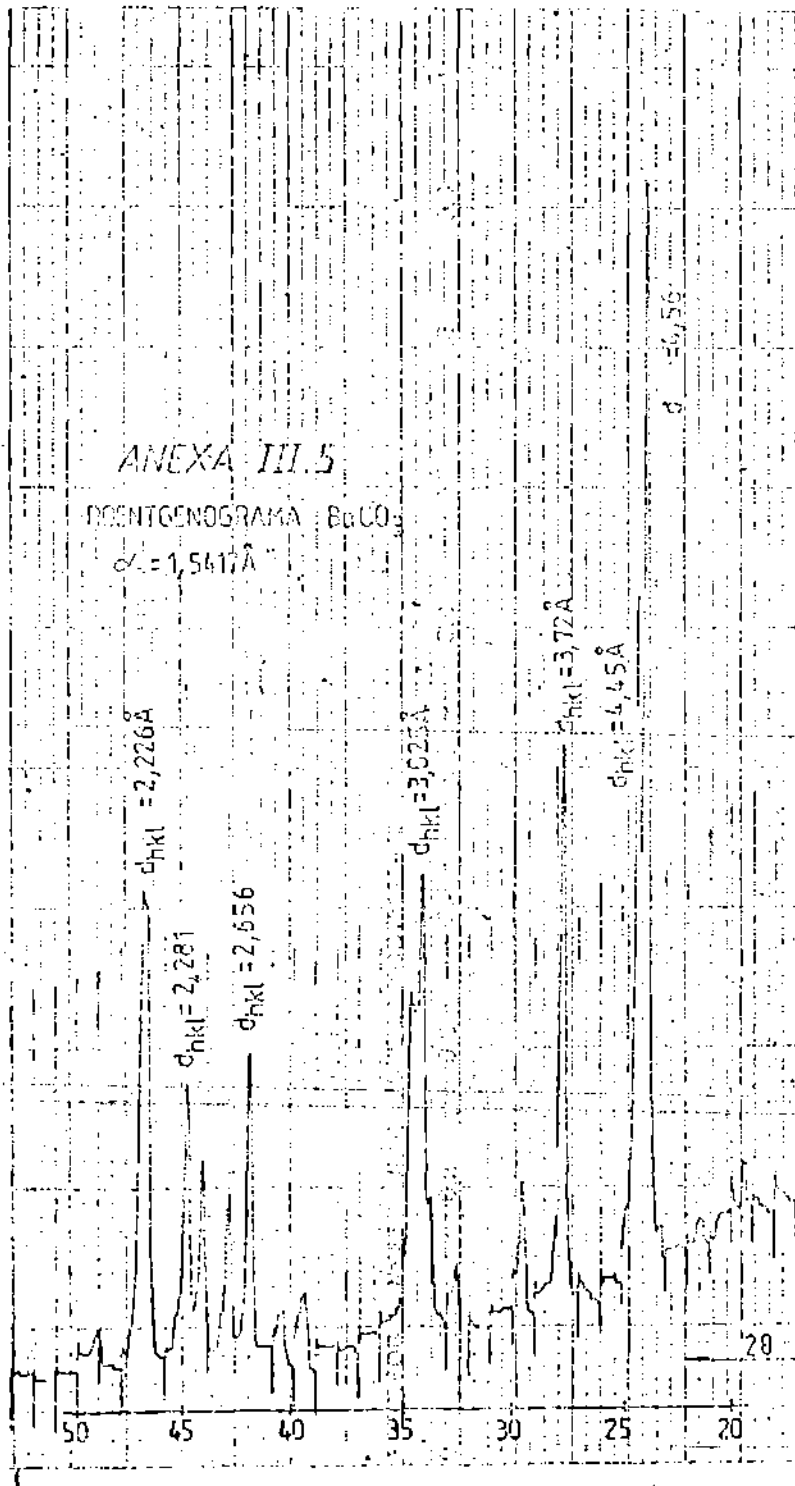


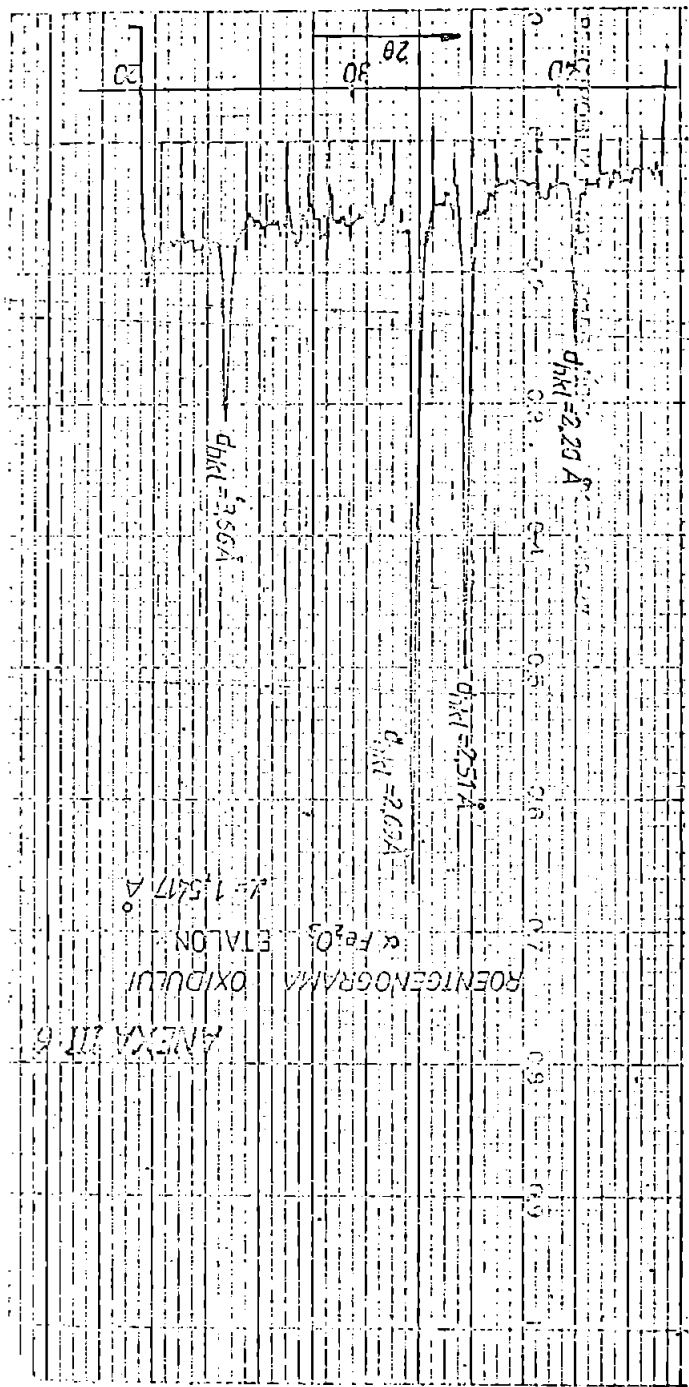


ANEXA III.5

DIFRAGRAMA BaCO3

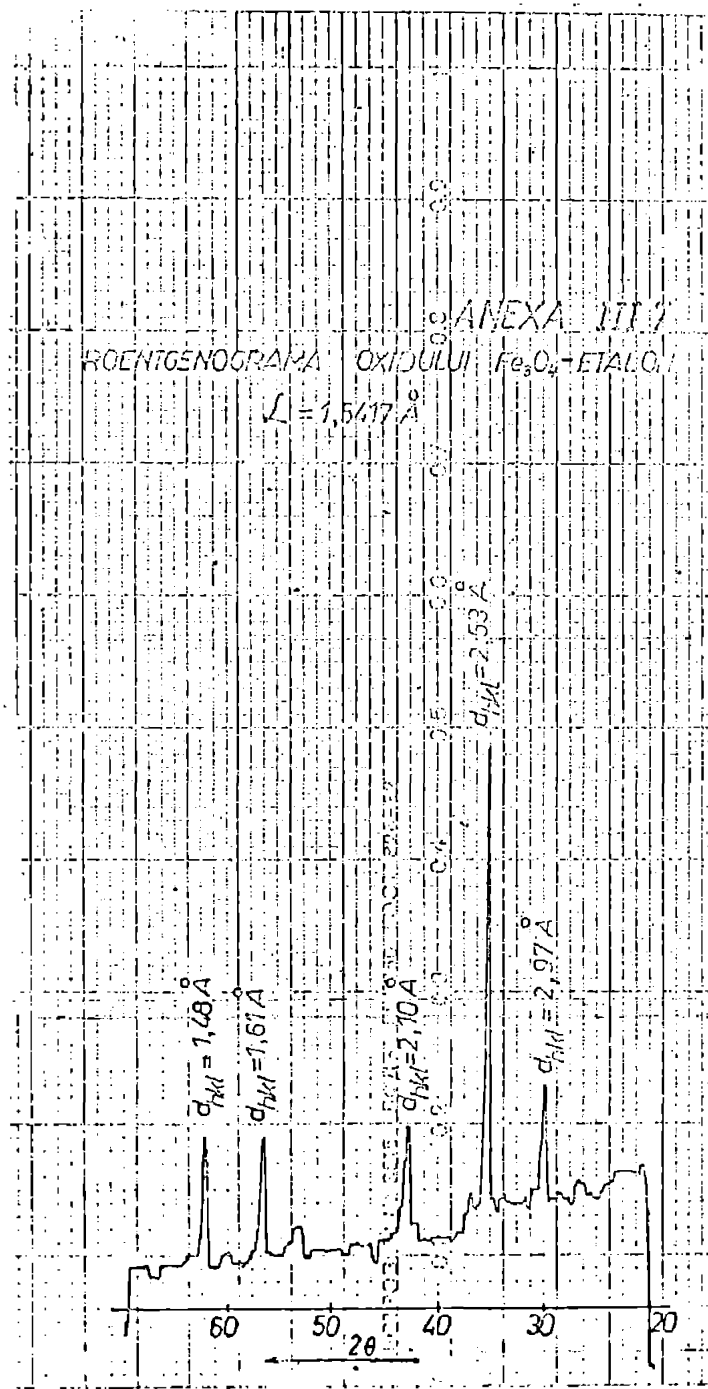
$\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$





ANEXA III
ROENTGENOGRAMA OXIDULUI Fe_2O_3 - ETALON

$L = 1,5417 \text{ \AA}$



CURSELE TERMOGRAVIMETRICE
LA INCALZIREA OXIDULUI
Fe₂O₃ nr 3

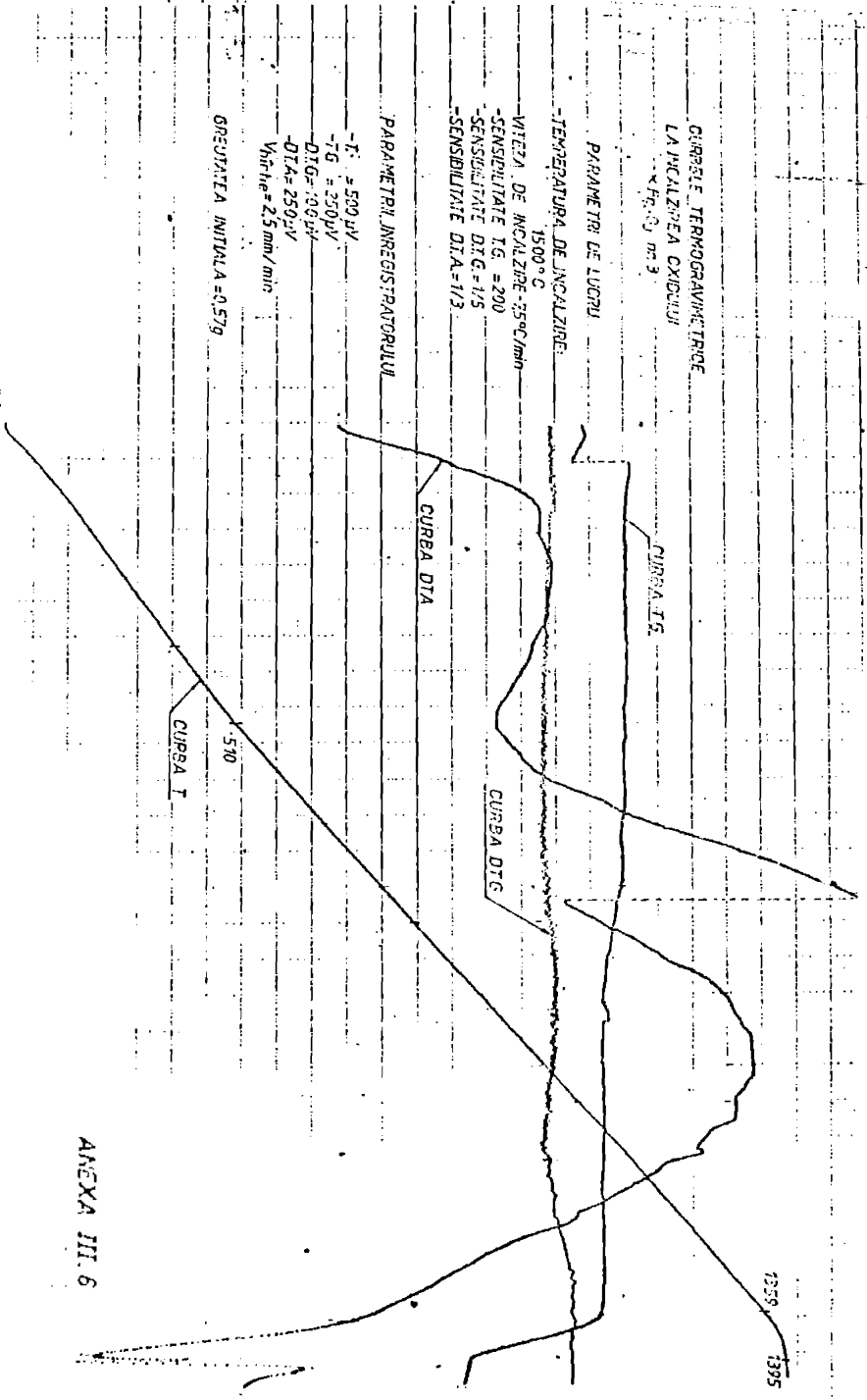
PARAMETRI DE LUORU

- TEMPERATURA DE INCALZIRE 1500 °C
- VITEZA DE INCALZIRE -25°C/min
- SENSIBILITATE TG = 200
- SENSIBILITATE DTG = 1/5
- SENSIBILITATE DIA = 1/3

PARAMETRI INREGISTRATORULUI

- T₁ = 500 μV
- T₂ = 350 μV
- DTG = 100 μV
- DIA = 250 μV
- V_{air} h_{air} = 2,5 mm/min

GRADULATA INITIALA = 0,57g



ANEXA III. 6

CURBELE TERMOCROMOMETRICE
LA RACIEA OXIDULUI
Fe₂O₃ III. 9

CURBA T

120°

PARAMETRI DE LUCRU

- TEMPERATURA DE INCALZIRE 1500°C
- VITEZA DE RACIEA 1250/min
- SENSIBILITATE TG = 200
- SENSIBILITATE DTG = 1/5
- SENSIBILITATE DTA = 1/3

CURBA DTG

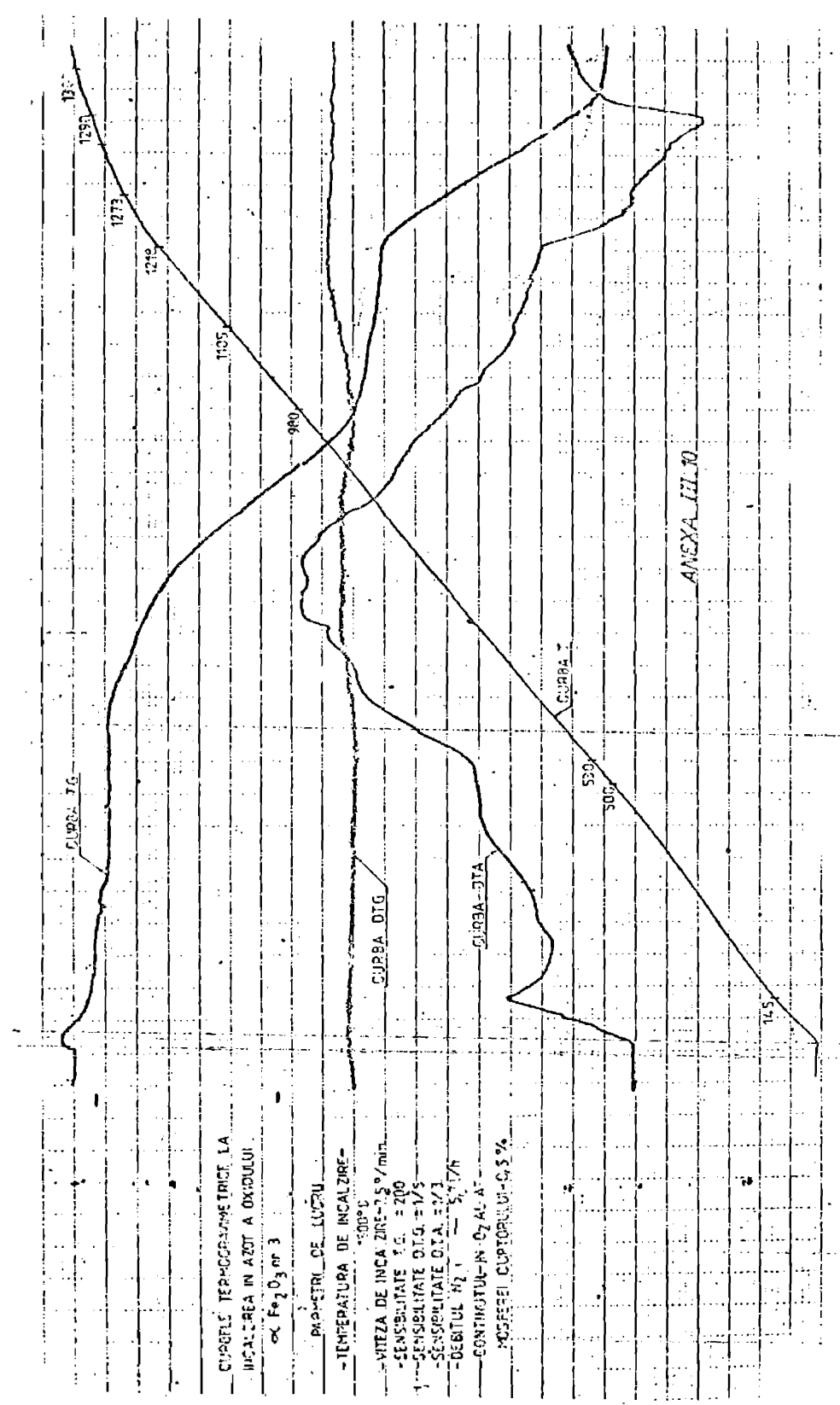
CURBA TG

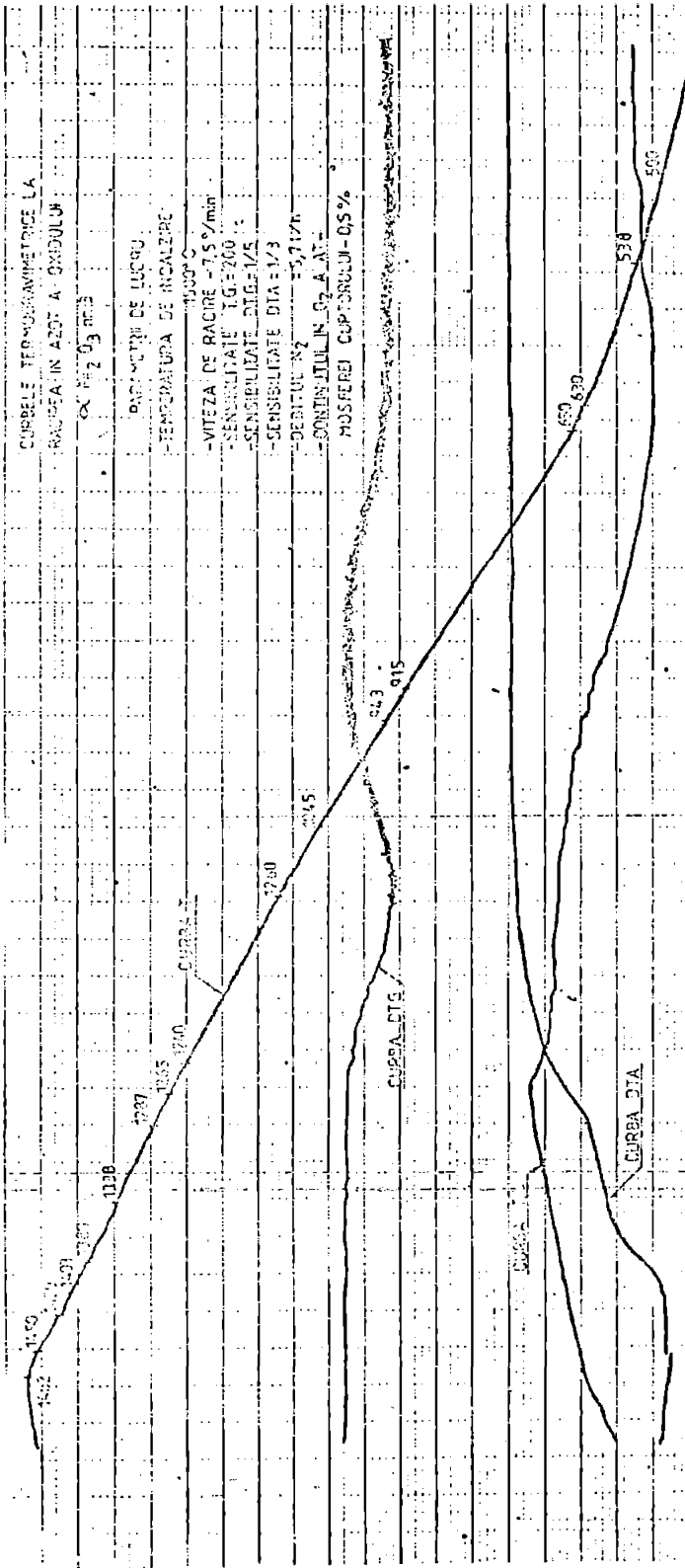
PARAMETRI INREGISTRARILOR

- I = 500 μ V
- TG = 250 μ V
- DTG = 100 μ V
- DTA = 250 μ V
- Viteza = 2.5 mm/min

CURBA DTA

ANEXA III. 9





CURBE TERMODINAMICE
LA INCALZIREA OXIDULUI

$Fe_3O_4 \cdot m \cdot H_2O$

PARAMETRI DE LUCRU
TEMPERATURA DE INCALZIRE:

$= 150^{\circ}C$

- VITEZA DE INCALZIRE - $25^{\circ}C/min$

SENSIBILITATE TG. = 200

- SENSIBILITATE DTG. = 1/5

- SENSIBILITATE DTA = 1/3

PARAMETRI INREGISTRORULI

- I = 500 μV

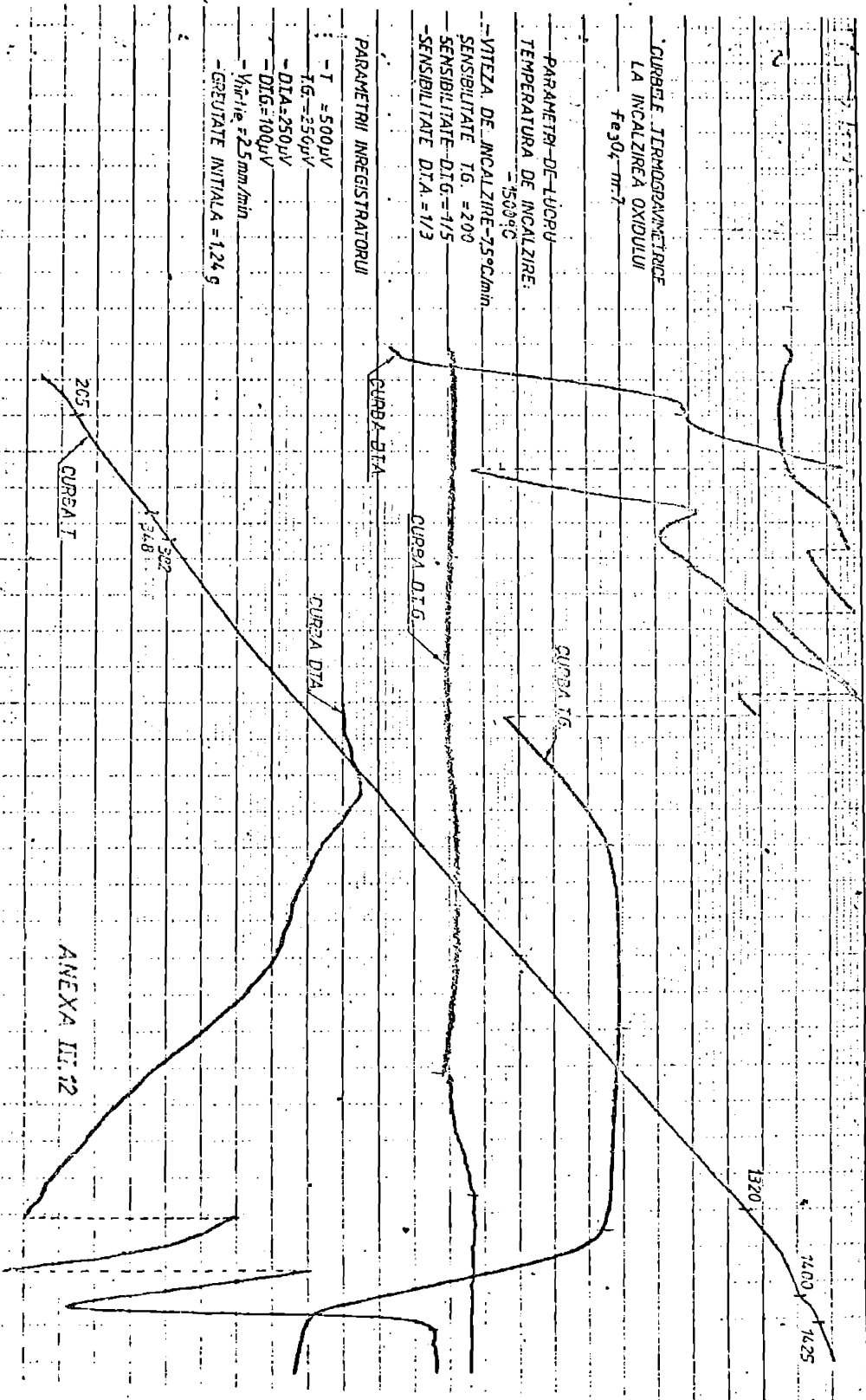
- TG. = 250 μV

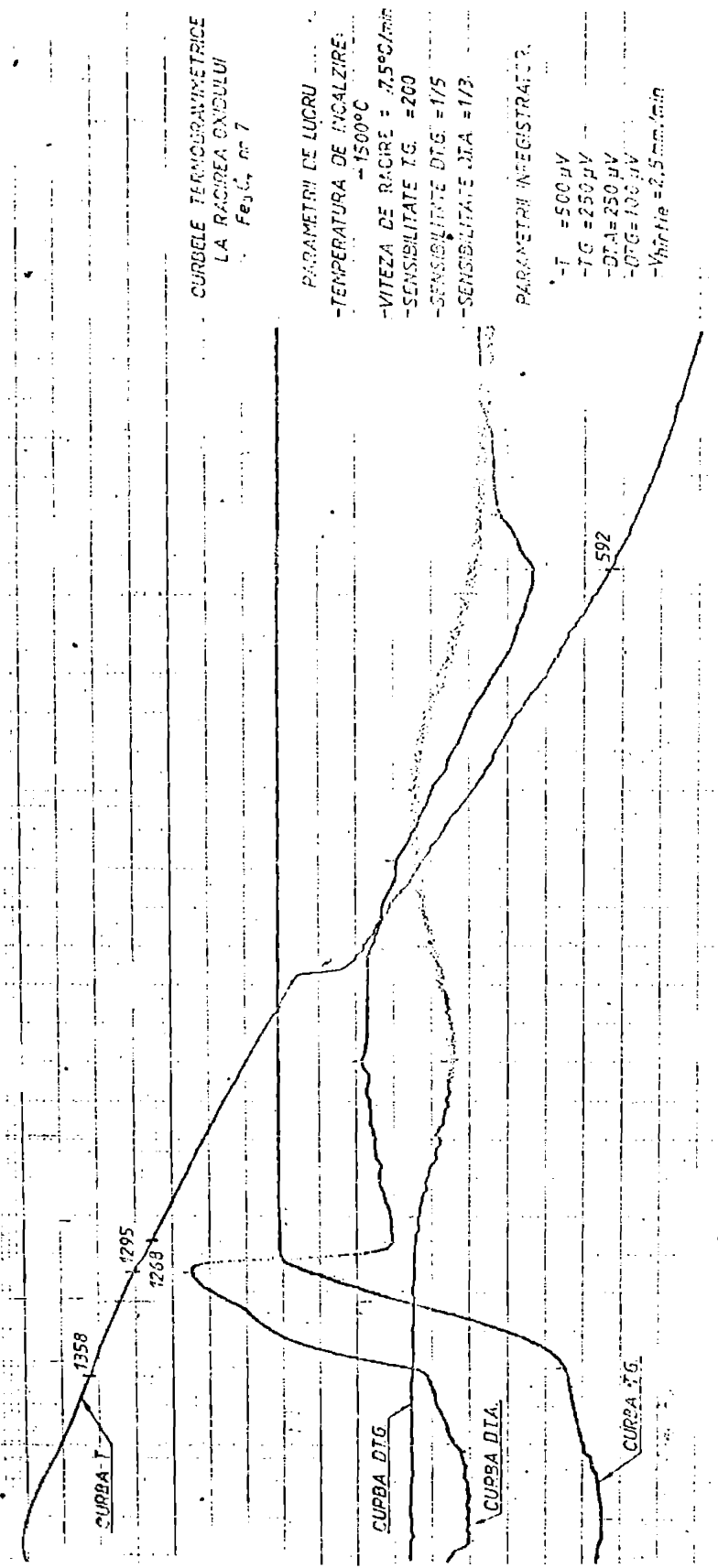
- DTA = 250 μV

- DTG = 100 μV

- Viteza = 2.5 mm/min

- GEUTATE INITIALA = 1.24 g





CURBELE TERMOGRAVIMETRICE
LA RACIREA ONDULUI
Fe₃O₄, nr 7

PARAMETRI DE LUCRU
-TEMPERATURA DE INCALZIRE
-1500°C
-VITEZA DE RACIRE = 7.5°C/min
-SENSIBILITATE T.G. = 200
-SENSIBILITATE DTG = 175
-SENSIBILITATE DIA = 173

PARAMETRI INREGISTROR
-T = 500 μV
-TG = 250 μV
-DIA = 250 μV
-DTG = 100 μV
-V_{infr} = 2.5 mm/min

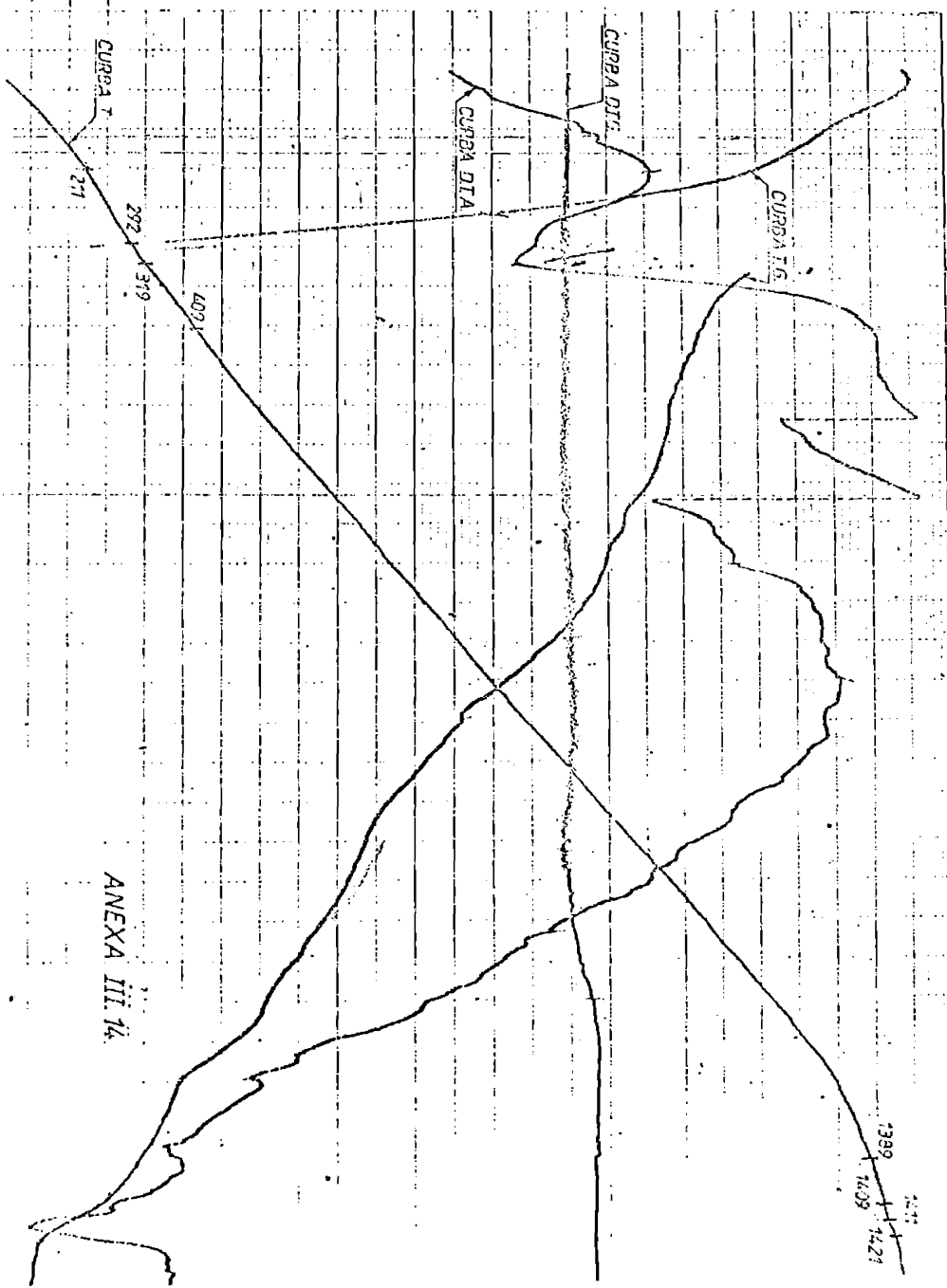
ANEXA III.13

CURBELE TERMOGRAVIMETRICE
LA INCALZIREA GOETHTITEI
(α -FeOOH)

PARAMETRII DE LUCRU
TEMPERATURA DE INCALZIRE
1500° C

VITEZA DE INCALZIRE 75°C/min
SENSIBILITATE T.G. = 200
SENSIBILITATE DTG = 1/5
SENSIBILITATE DIA = 1/3

PARAMETRII REGISTRATORULUI
- I = 500 μ V
- TG = 250 μ V
- DIA = 250 μ V
- DTG = 100 μ V
- Viteză = 2,5 mm/min
- GREUTATE INITIALA = 1,20g



ANEXA III.14

140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

CURBA I.

CURBELE TERMOCROMATICE
LA RACINA GOETHITE
(FeCO₃)

CURBA D.T.G.

PARAMETRI DE LUCRU
- TEMPERATURA DE INCALZIRE: 1500° C
- VITEZA DE PACIRE = 7,5°C/min
- SENSIBILITATE T.S. = 200
- SENSIBILITATE D.T.G. = 1/5
- SENSIBILITATE D.T.A. = 1/3

CURBA T.G.

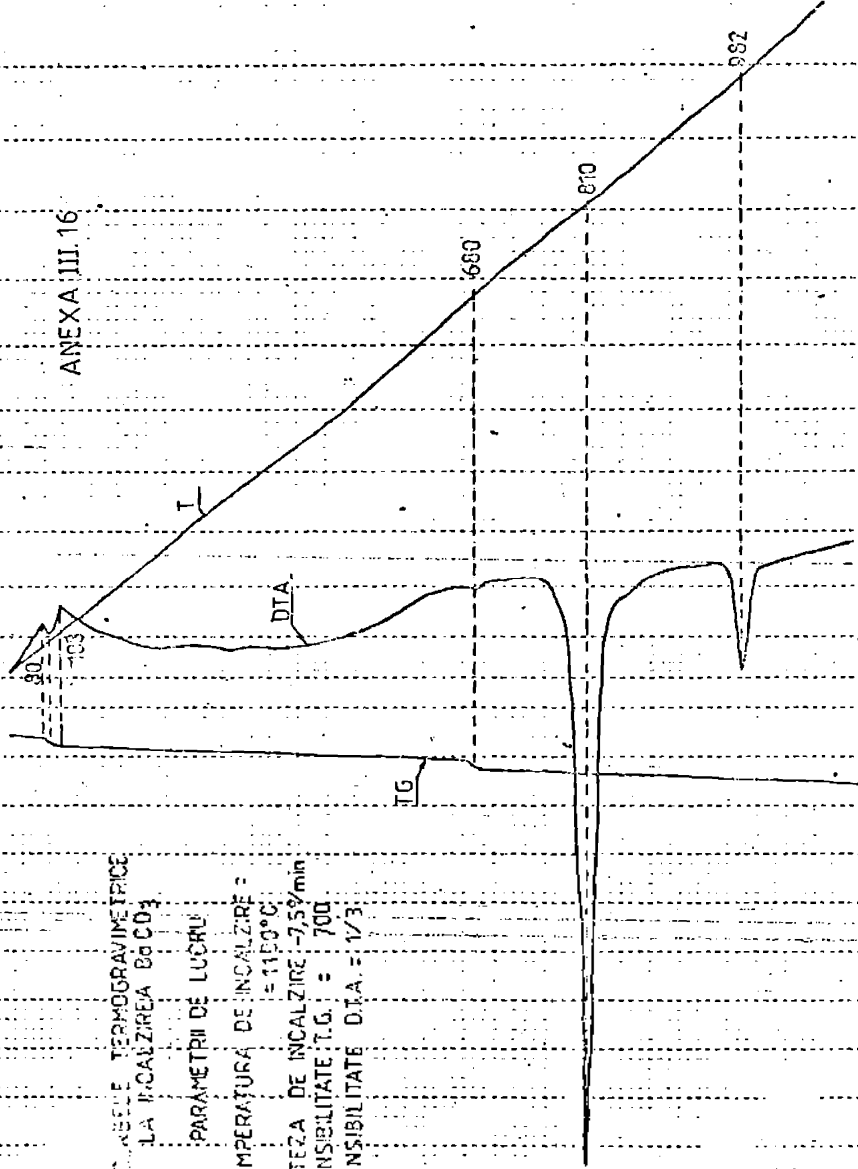
PARAMETRII INREGISTRORULUI
- T = 20μV
- T.G. = 50μV
- D.T.A. = 50μV
- D.T.G. = 100μV
- Viteză = 2,5 mm/min

621

CURBA D.T.A.

ANEXA III. 15

ANEXA III. 16



REȘEA TERMORAVINEIRICE
LA ÎNCĂLZIREA BaCO₃

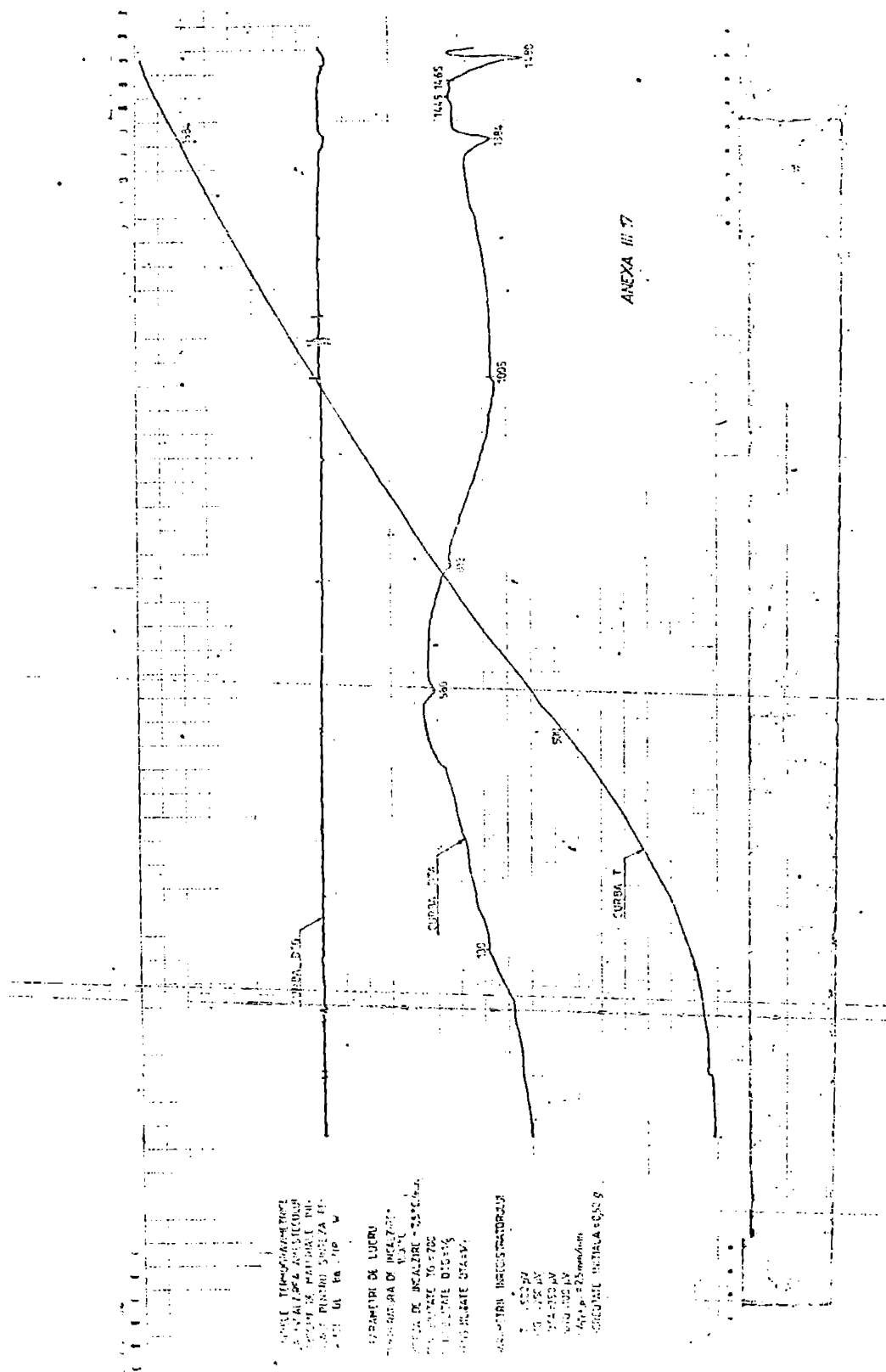
PARAMETRII DE LUCRU

TEMPERATURA DE ÎNCĂLZIRE =
= 1150°C

VITEZA DE ÎNCĂLZIRE = 7,5%/min

SENSIBILITATE T.G. = 700

SENSIBILITATE D.T.A. = 1/3

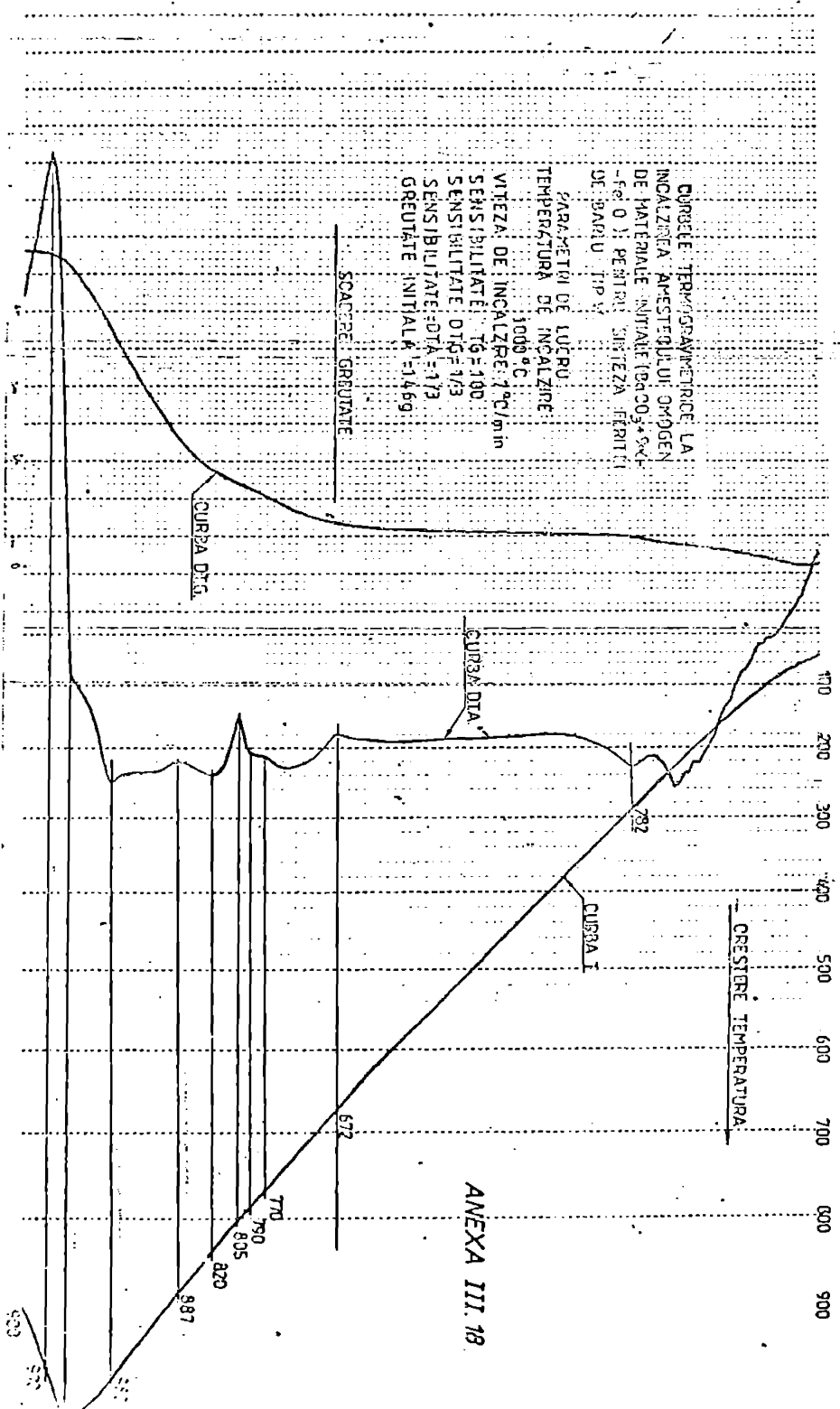


CLASE TEMPERATURILE
 DE CALZARE ANTI-CORUP
 CANTITATE DE MATERIAL PUN
 CANTITATE PUNTA SINGURA PE
 CANTITATE LA TRIP

PARAMETRI DE LUCRU
 TEMPERATURA DE INCALZIRE
 100°C
 CANTITATE DE INCALZIRE - 25%
 CANTITATE DE PUNTA
 CANTITATE DE PUNTA SINGURA
 CANTITATE LA TRIP

CARACTERISTICI INCALZIRE
 TEMPERATURA DE INCALZIRE
 100°C
 CANTITATE DE INCALZIRE - 25%
 CANTITATE DE PUNTA
 CANTITATE DE PUNTA SINGURA
 CANTITATE LA TRIP

ANEXA III 7



CURBELE TERMOPAVIMENTARE LA
 INCALZIREA AMESTECULUI OXIDEN
 DE FIER O₁ PENTRU SINTeza FERITELI
 DE BARIU TIP V
 PARAMETRI DE LUPRU
 TEMPERATURA DE INCALZIRE:
 1000 °C
 VITEZA DE INCALZIRE: 1°C/min
 SENSIBILITATE: TG=100
 SENSIBILITATE DTA=1/3
 SENSIBILITATE DTA=1/3
 GREUTATE INITIALA=14,6g

SCADEREA GREUTATE

CURBA D.T.G.

CURBA D.T.A.

CURSA I

CREȘTERE TEMPERATURA

ANEXA III.18

ANEXA III. 19

CURBELE TERMOCRAVIMETRICE
LA INCALZIREA CUARTULUI

- PARAMETRII DE LUCRU
- TEMPERATURA DE INCALZIRE = 1500 °C
 - VITEZA DE INCALZIRE = 15 °C/min
 - SENSIBILITATE TG = 2%
- SENSIBILITATE DTG = 1/5
- SENSIBILITATE DIA = 1/5

PARAMETRII INREGISTRATORULUI

- T = 500 μV
- TG = 250 μV
- DIA = 250 μV
- DTG = 100 μV
- \dot{m}_i He = 2.5 mm³/min
- GREUTATE INITIALA = 0.78 g



ANEXA IV. 1

DISTRIBUTIA GRANULOMETRICA A PULBERII DE LECTITA MACHIATA 4 ORE IN APA

DISTRIBUTIA

DIAMETRUL (MICROM)	PROBABILITATEA	PONDERATA
D= .610605	*****	950767
D= .621190	*****	857829
D= .629349	*****	627454
D= .638100	*****	1.10489E+06
D= .646757	*****	1.47952E+06
D= .653316	*****	1.82273E+06
D= .659450	*****	1.72180E+06
D= .666490	*****	1.68867E+06
D= .672004	*****	2.08817E+06
D= .704300	*****	1.82460E+06
D= .717790	*****	1.77997E+06
D= .730891	*****	1.57481E+06
D= .740380	*****	1.78398E+06
D= .750780	*****	1.93308E+06
D= .777097	*****	1.78796E+06
D= .794032	*****	2.07556E+06
D= .81326	*****	2.16700E+06
D= .833040	*****	2.04243E+06
D= .854990	*****	1.72631E+06
D= .878421	*****	1.54908E+06
D= .903880	*****	1.36040E+06
D= .931700	*****	1.16913E+06
D= .962961	*****	924942
D= .996036	*****	837815
D= 1.03064	*****	660769
D= 1.07524	*****	539537
D= 1.12379	*****	687798
D= 1.17652	*****	723109
D= 1.24299	*****	504889
D= 1.31760	*****	414357
D= 1.40361	*****	296036
D= 1.50147	*****	302043
D= 1.61639	*****	256302
D= 1.84341	*****	219216
D= 2.15168	*****	142385

ANEXA IV. 2
DISTRIBUȚIA GRANULOMETRICĂ A PULBERII DE FERITĂ
DUPĂ 6 ORE DE MACINARE ÎN APĂ

DISTRIBUȚIA

DIAMETRUL (MICRONI)	FRACABILITATEA	PONDEREA
D= .733245	*****	699248
D= .747862	*****	950314
D= .76339	*****	1.14336E+06
D= .779928	*****	1.28397E+06
D= .797589	*****	1.37756E+06
D= .816507	*****	1.2930E+06
D= .836888	*****	1.05593E+06
D= .858767	*****	1.11065E+06
D= .882817	*****	969034
D= .908352	*****	956380
D= .936597	*****	1.02823E+06
D= .967656	*****	673485
D= 1.00202	*****	723439
D= 1.04033	*****	729276
D= 1.08339	*****	496508
D= 1.13229	*****	517615
D= 1.18847	*****	1.03139E+06
D= 1.25394	*****	920064
D= 1.33153	*****	690383
D= 1.42568	*****	704577
D= 1.54303	*****	576049
D= 1.69518	*****	412924
D= 1.90349	*****	329173
D= 2.21406	*****	229819
D= 2.75344	*****	92891.1

ANEXĂ IV.3
DISTRIBUȚIA GRANULOMETRICĂ A PULBERII DE FERITĂ
DUPĂ 11 ORE DE MĂCINARE ÎN APĂ

DISTRIBUȚIA

DIAMETRUL (MICROMI)	PROBABILITATEA	PONDEREA
D= .640718	*****	919003
D= .650402	*****	852596
D= .660538	*****	1.18378E+03
D= .671164	*****	2.59020E+03
D= .68232	*****	3.33490E+03
D= .694051	*****	3.08079E+03
D= .706409	*****	2.82058E+03
D= .719452	*****	2.57600E+03
D= .733245	*****	2.34097E+03
D= .747862	*****	2.12086E+03
D= .76339	*****	1.91376E+03
D= .779928	*****	1.71922E+03
D= .797589	*****	1.53716E+03
D= .816507	*****	1.36717E+03
D= .836833	*****	1.20897E+03
D= .858767	*****	1.06229E+03
D= .882517	*****	926311
D= .908352	*****	802324
D= .936597	*****	688423
D= .967653	*****	584019
D= 1.00202	*****	491132
D= 1.04033	*****	407169
D= 1.08339	*****	333424
D= 1.13229	*****	272872
D= 1.18847	*****	227766
D= 1.25394	*****	190173
D= 1.33158	*****	154080
D= 1.42563	*****	123307
D= 1.54305	*****	97002
D= 1.69518	***	265830
D= 1.90349	**	218101
D= 2.21406	*	158532
D= 2.75844		62814,3

ANEXA IV.4

DISTRIBUȚIA GRANULOMETRICĂ A PULBERII DE FERITĂ DUPĂ 4 ORE DE MĂCINARE CU LICHID ADITIVAT CU LIGNINĂ

DISTRIBUȚIA

DIAMETRUL (MICROMI)	PROBABILITATEA	PondereA
D= .500494	*****	894137
D= .500049	*****	839123
D= .600901	*****	1.17928E+06
D= .614071	*****	1.47059E+06
D= .62258	*****	1.37273E+06
D= .631454	*****	1.91843E+06
D= .640718	*****	1.73370E+06
D= .650402	*****	1.65478E+06
D= .660538	*****	2.04219E+06
D= .671434	*****	1.83860E+06
D= .68232	*****	2.17001E+06
D= .694051	*****	3.13906E+06
D= .704409	*****	3.64960E+06
D= .719452	*****	3.33003E+06
D= .733945	*****	3.02892E+06
D= .747262	*****	2.74425E+06
D= .76339	*****	2.47425E+06
D= .779228	*****	2.22687E+06
D= .797169	*****	1.59126E+06
D= .816507	*****	834515
D= .836338	*****	625731
D= .858767	*****	687260
D= .882717	*****	959409
D= .908352	*****	1.03615E+06
D= .936597	*****	890778
D= .967653	*****	1.13507E+06
D= 1.00202	*****	1.27110E+06
D= 1.04023	*****	1.05369E+06
D= 1.08329	*****	645194
D= 1.13229	**	344733
D= 1.18717	**	270762
D= 1.24811	**	177033
D= 1.3153	**	230035
D= 1.42563	**	217795
D= 1.54205	**	220164
D= 1.67218	**	229307
D= 1.80349	**	205526
D= 2.04496	*	120664

ANEXA IV.5
DISTRIBUȚIA PULBERII DE FERITĂ DUPĂ 6 ORE
DE MĂCINARE CU LICHID ADITIVAT CU LIGNINĂ

DISTRIBUȚIA

DIAMETRUL (MICRONI)	PROBABILITATEA	FONDEREA
D= .649718	*****	510624
D= .659402	*****	473730
D= .669538	*****	657716
D= .671164	*****	2.02425E+06
D= .68232	*****	2.98254E+06
D= .694051	*****	3.08122E+06
D= .705409	*****	2.82097E+06
D= .719452	*****	2.57438E+06
D= .733245	*****	2.60132E+06
D= .747162	*****	2.35684E+06
D= .76139	*****	2.33936E+06
D= .779928	*****	2.10169E+06
D= .799589	*****	1.70822E+06
D= .818667	*****	-1.51829E+06
D= .836538	*****	1.34348E+06
D= .855067	*****	1.06244E+06
D= .872517	*****	926972
D= .890852	*****	930757
D= .908507	*****	765023
D= .927833	*****	649383
D= 1.00102	*****	600416
D= 1.04923	*****	407225
D= 1.09139	*****	701284
D= 1.13229	*****	444364
D= 1.18847	*****	488330
D= 1.25394	*****	729186
D= 1.33158	*****	512658
D= 1.42566	*****	514957
D= 1.54305	*****	-447500
D= 1.69518	*****	263551
D= 1.90649	*****	327466
D= 2.21406	*****	123665

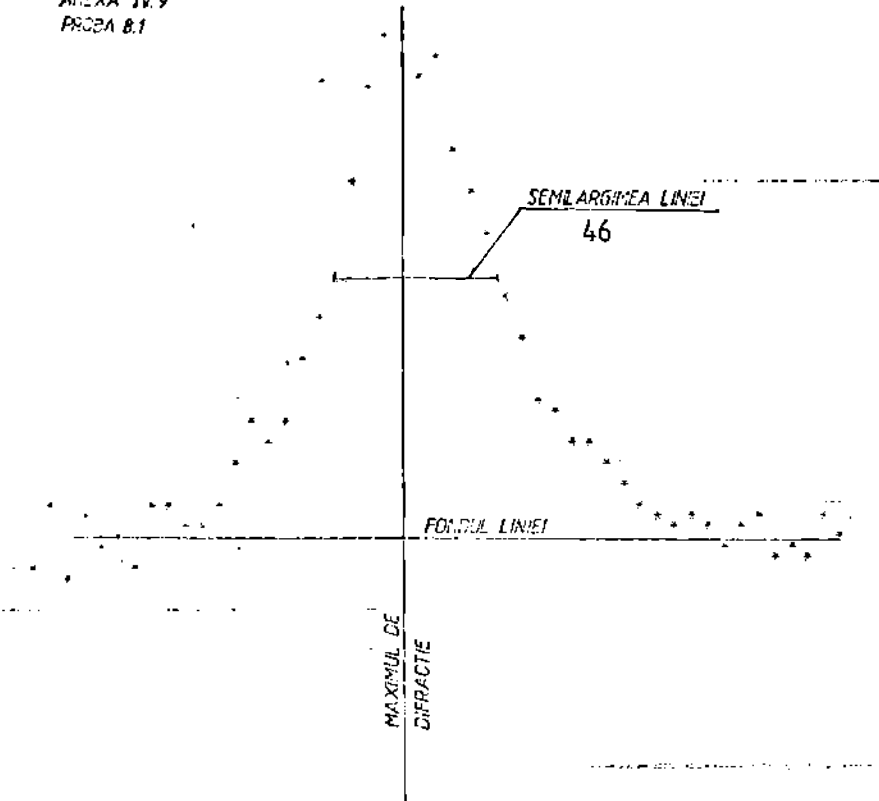
AMEXA IV 6

DISTRIBUȚIA GRANULOMETRICĂ A PULBERII DE FERITĂ DURĂ 8 ORE DE MĂCINARE CU LICHID ADITIVAT CU LIGNINĂ

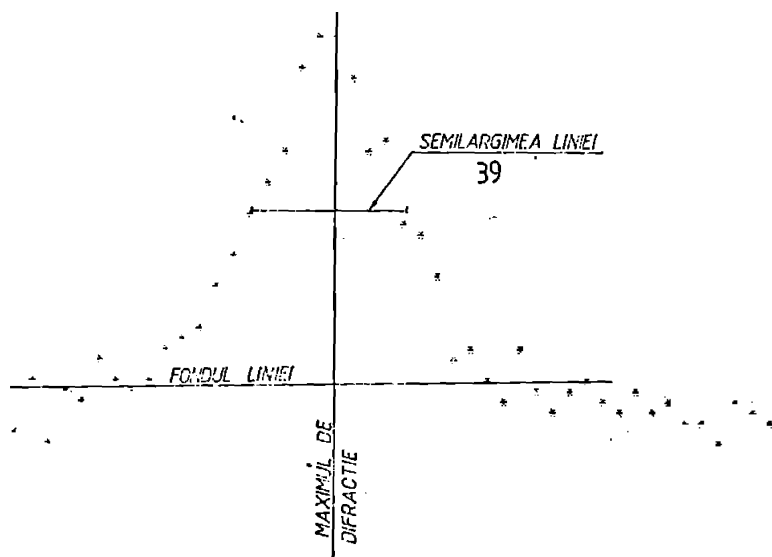
DISTRIBUȚIA

DIAMETRUL MICROMI J	PROBABILITATEA	
D= .56184	*****	1.13346E+06
D= .563336	*****	1.07614E+06
D= .575062	*****	1.00900E+06
D= .582032	*****	1.42502E+06
D= .589263	*****	1.78627E+06
D= .59677	*****	1.67673E+06
D= .604571	*****	2.35698E+06
D= .612606	*****	2.98991E+06
D= .621138	*****	2.74527E+06
D= .629949	*****	2.55859E+06
D= .639145	*****	2.37973E+06
D= .648757	*****	2.20859E+06
D= .658816	*****	2.05506E+06
D= .669333	*****	1.89901E+06
D= .680422	*****	1.74033E+06
D= .692054	*****	1.59391E+06
D= .704304	*****	1.46463E+06
D= .717228	*****	1.35733E+06
D= .730891	*****	1.21692E+06
D= .745365	*****	1.10326E+06
D= .760738	*****	996226
D= .777097	*****	895672
D= .794562	*****	801468
D= .81326	*****	891841
D= .833344	*****	947319
D= .854993	*****	1.11108E+06
D= .878421	*****	1.21325E+06
D= .903888	*****	1.95170E+06
D= .931706	*****	903795
D= .962262	*****	769126
D= .996036	*****	647275
D= 1.03364	*****	806713
D= 1.07584	*****	880546
D= 1.12368	*****	703403
D= 1.17853	*****	558213
D= 1.24228	*****	428349
D= 1.31763	*****	479307
D= 1.40361	*****	457693
D= 1.52147	*****	233490
D= 1.66669	**	197388
D= 1.86341	**	183583
D= 2.15169	*	116948
D= 2.69526		48926

ANEXA IV.9
PROBA B.1



ANEXA IV
FIGURA 81 B



100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100

ANEXĂ IV. 11

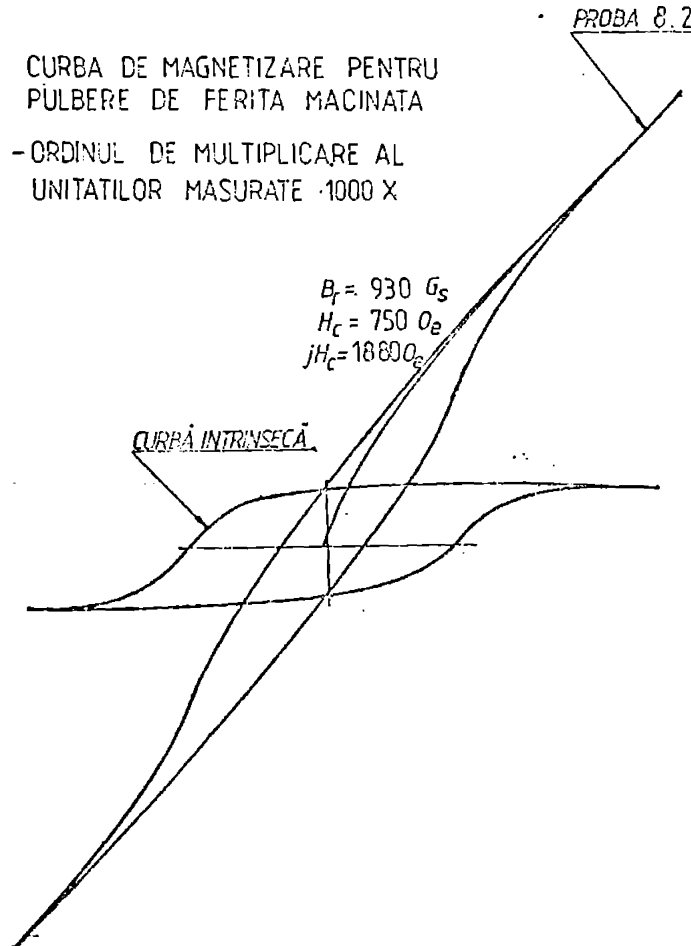
CURBA DE MAGNETIZARE PENTRU
PULBERE DE FERITA MACINATA

- ORDINUL DE MULTIPLICARE AL
UNITATILOR MASURATE ·1000 X

PROBA 8.2

$$B_r = 930 \text{ G}_s$$
$$H_c = 750 \text{ O}_e$$
$$jH_c = 18600 \text{ O}_e$$

CURPĂ INTRINSECĂ



ANEXA IV.12

ORDINUL DE MULTIPLICARE A
UNITATILOR (1000X)

$B_{rmed II} = 3007,5 \text{ Gs}$
 $B_{r I} = 320 \text{ Gs}$
 $K = 59,3 \%$
 $(BH)_{max} = 2,790 \times 10^6 \text{ Gs Oe}$

CURBELE DE HISTEREZA
 PENTRU REZONATOARELE MAGNETULUI
 N. PUI BOREA COD 12.1

