Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ЛЫСЕНКО ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА

# ПОЛУЧЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ ЛИТИЕВОЙ ГРУППЫ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор

Суржиков Анатолий Петрович

Томск – 2019

## Оглавление

**Введение**.....6
**Глава 1 Структура, свойства и получение ферритов**.....15
1.1 Кристаллическая структура ферритов-шпинелей.....15
1.2 Магнитные свойства ферритов.....20
1.3 Электрические свойства ферритов.....23
1.4 Методы получения ферритовых материалов.....25
1.4.1 Керамический способ получения ферритов.....25
1.4.2 Методы химической гомогенизации.....29
1.4.3 Активационные методы получения ферритов.....30
1.5 Механическая активация материалов.....31
1.5.1 Механизмы дефектообразования при механическом измельчении в планетарных мельницах.....31
1.5.2 Использование механической активации для получения ферритов.....34
1.6 Действие радиационно-термического нагрева на протекание твердофазных взаимодействий в оксидных и ферритовых материалах.....36
1.7 Твердофазные процессы.....41
1.7.1 Кинетические модели твердофазных взаимодействий.....41
1.7.2 Особенности твердофазных превращений в литиевых ферритовых системах.....45
1.8 Состояние вопроса и постановка задачи исследования.....46
**Глава 2 Методика проведения экспериментов**.....50
2.1 Изготовление экспериментальных образцов.....50
2.2 Механическая обработка порошков в шаровых мельницах.....50
2.3 Термический нагрев.....52
2.4 Радиационно-термический нагрев.....52
2.4.1 Методика проведения эксперимента.....52
2.4.2 Измерение температуры в мощных пучках ускоренных электронов.....56
2.5 Рентгеновская дифрактометрия.....58
2.5.1 Методика рентгенофазового анализа.....58
2.5.2 Рентгенофазовый анализ литиевых и литий-замещенных ферритов.....62
2.6 Термогравиметрия и дифференциально–сканирующая калориметрия.....65
2.6.1 Методика термического анализа.....65
2.6.2 Кинетический анализ с помощью термогравиметрических измерений.....68

2.6.3 Разработка метода контроля гомогенности и фазового состава ферритов с помощью термомагнитометрических измерений ... 71
2.7 Исследование микроструктуры ферритов методами Брунауэра-Эммета-Теллера, лазерной дифракции и микроскопии ... 80
2.8 Измерение плотности и пористости ферритовых образцов ... 81
2.9 Измерения электромагнитных свойств образцов ... 81
2.9.1 Методика измерения электрической проводимости ... 81
2.9.2 Методика измерения магнитных свойств ... 83
2.10 Выводы по главе 2 ... 84
**Глава 3 Твердофазное взаимодействие в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при термическом нагреве** ... 86
3.1 Микроструктурный и термический анализы компонентов реакционных смесей. ... 86
3.1.1 Рентгенофазовый анализ исходных порошков ... 86
3.1.2 Микроструктурный анализ исходных порошков ... 88
3.1.3 Термический анализ исходных порошков ... 93
3.2 Термический анализ порошковых смесей при неизотермическом нагреве ... 95
3.2.1 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) ... 95
3.2.2 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) ... 99
3.2.3 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO ... 112
3.2.4 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ ... 116
3.3 Твердофазные взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO при изотермическом нагреве ... 121
3.3.1 Рентгенофазовый анализ ... 121
3.3.2 Термический анализ ... 121
3.4 Твердофазные взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при изотермическом нагреве ... 125
3.4.1 Рентгенофазовый анализ ... 126
3.4.2 Термический анализ ... 128
3.5 Магнитные свойства реакционных смесей, синтезированных при высокотемпературном обжиге ... 132
3.6 Выводы по главе 3 ... 134
**Глава 4 Образование литиевых и замещенных литиевых ферритов из механически активированных реагентов** ... 138

4.1 Микроструктурный и рентгенофазовый анализы исходных реагентов после механической активации в планетарной мельнице ..... 138
4.2 Исследование влияния механической активации исходных реагентов на реактивность ферритовой системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ ..... 149
4.3 Образование литиевых ферритов из механически активированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ ..... 155
4.4 Образование литий-цинковых ферритов из механически активированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO ..... 169
4.5 Образование литий-титановых ферритов из механически активированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ ..... 175
4.6 Выводы по главе 4 ..... 180
**Глава 5 Получение ферритовых порошков при нагреве высокоэнергетическими электронными пучками** ..... 183
5.1 Температурные и кинетические закономерности синтеза ферритов при термическом и радиационно-термическом нагреве ..... 183
5.1.1 Рентгенофазовый анализ ..... 183
5.1.2 Термомагнитометрический анализ ..... 192
5.1.3 Кинетические зависимости степени накопления шпинельных фаз и степени превращения исходных оксидов при термическом и радиационно-термическом нагреве ..... 195
5.1.4 Кинетический анализ синтеза ферритов ..... 201
5.1.5 Анализ удельной намагниченности ферритов ..... 207
5.2 Температурные и кинетические закономерности синтеза ферритов при термическом и радиационно-термическом нагреве механоактивированных порошковых смесей ..... 209
5.2.1 Дифрактометрические исследования ..... 209
5.2.2 Кинетический анализ синтеза ферритов из механоактивированных порошковых смесей ..... 214
5.2.3 Термомагнитометрический анализ ..... 218
5.2.4 Кинетические зависимости удельной намагниченности ферритов ..... 225
5.3 Твердофазное образование литий-замещенных ферритов в условиях нагрева электронными пучками импульсного и непрерывного действия ..... 226
5.4 Выводы по главе 5 ..... 230
**Глава 6 Получение литиевой ферритовой керамики при механических и электронно-пучковых воздействиях** ..... 234

6.1 Влияние механической активации смеси реагентов на процесс уплотнения ферритовой керамики при термическом нагреве ..... 234
6.2 Влияние механического измельчения синтезированных ферритовых порошков на структуру и свойства литиевых ферритов ..... 236
6.3 Исследование структуры и электромагнитных свойств литиевой ферритовой керамики, полученной из ультрадисперсных синтезированных порошков ..... 246
6.4 Микроструктура, диэлектрические и магнитные свойства литий-цинковых ферритов, полученных в условиях нагрева импульсным пучком электронов ..... 251
6.5 Микроструктура, диэлектрические и магнитные свойства литий-цинковых ферритов, полученных в условиях нагрева непрерывным пучком электронов ..... 255
6.6 Технологическая схема получения ферритов при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях ..... 260
6.7 Выводы по главе 6 ..... 263
**Основные выводы** ..... 267
**Заключение** ..... 271
**Список сокращений и условных обозначений** ..... 272
**Список литературы** ..... 273
Приложение 1 Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в АО «НПЦ Полюс» ..... 305
Приложение 2 Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в ООО «ЛИОМЕД» ..... 306
Приложение 3 Акт об использовании результатов диссертационного исследования в учебной и научной деятельности НИ ТПУ ..... 307
Приложение 4 Патенты на результаты интеллектуальной деятельности ..... 308

# Введение

## Актуальность темы исследования

Ферриты литиевой группы со шпинельной структурой представляют особый интерес для науки и техники, так как обладают рядом уникальных свойств, расширяющих сферу их применения вследствие частичного замещения лития другими металлами, такими как цинк, титан, марганец и т.д. При этом появляется возможность управлять электрическими и магнитными свойствами в соответствии с назначением использования ферритов.

Активное взаимодействие данного класса ферритов с электромагнитным излучением низкочастотного участка СВЧ диапазона предопределило их широкое применение в различных устройствах современной СВЧ техники, например, в качестве дискретных быстродействующих фазовращателей. Кроме того, замещенные цинком литиевые ферриты могут использоваться в качестве активной фазы композиционных изделий для радиопоглощающих покрытий. В последнее время рассматривается возможность применения литиевых ферритов в качестве катодного материала в литий-ионных батареях, а также в качестве сенсоров газовых датчиков.

Эксплуатационные свойства литий-замещенных ферритов (ЛЗФ) напрямую зависят от фазового состава, формируемого при изготовлении ферритов.

Существующие керамические технологии производства ферритовой керамики сложны, многооперационны, чрезвычайно длительны, отличаются высокими энергетическими и материальными затратами, недостаточным качеством продукции. Предпринимаемые попытки избавиться от недостатков существующих технологий сводились лишь к механической модернизации, не затрагивая их физических основ.

Очевидно, что для коренного изменения существующего положения необходимо отказаться от модернизационного подхода, искать и разрабатывать принципиально новые, нетрадиционные пути решения проблемы.

С этих позиций весьма перспективными представляются результаты по механической обработке порошковых материалов в высокоэнергетических планетарных мельницах и по радиационно-термическому воздействию на реагенты.

Первый подход позволит получать мелкодисперсные частицы с высокой дефектностью и повышенной активностью. Второй вариант существенно повысит эффективность протекания твердофазных процессов со всеми вытекающими последствиями.

Адаптация данных методов и их совместное использование для получения высококачественных ферритов литиевой группы является актуальной задачей современного материаловедения.

**Степень разработанности темы**

Свойства ферритов литиевой группы, изготовленных по классической технологии, исследованы достаточно подробно.

Механическая активация (МА) ферритовых порошков с целью интенсификации в них физико-химических процессов рассмотрена зарубежными и российскими учеными, среди которых, в первую очередь, следует выделить группу ученых Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, выполнивших системные исследования в этом направлении. Однако в литературе не обнаружено данных по исследованию влияния обработки ЛЗФ в высокоэнергетических планетарных мельницах с энергонапряженностью 20g и более.

Влияние нагрева пучками высокоэнергетических электронов (НПВЭ) с энергиями (1–10) МэВ на процессы синтеза, спекания и гомогонизации оксидных и ферритовых материалов, включая гексогональные ферриты, а также марганец-цинковые, магний-цинковые и никель-цинковые ферриты со шпинельной структурой исследовалось в работах Института химии твердого тела СО РАН, Института ядерной физики СО РАН, Национального исследовательского технологического университета МИСиС, Томского политехнического университета и Томского государственного университета. Было доказано существование эффекта многократного ускорения твердофазных процессов при электронно-пучковой обработке. Для ЛЗФ до появления настоящей работы такие исследования не проводились.

Эффекты последовательной обработки ЛЗФ в планетарной мельнице и в электронном пучке ранее не рассматривались.

**Цель работы**

Установление закономерностей твердофазных взаимодействий, изменения структурного и электромагнитного состояния ферритов литиевой группы при их получении с использованием механической активации порошковых исходных реагентов или обжига в пучке высокоэнергетических электронов, а также при последовательном сочетании указанных воздействий, и разработка научных основ технологии получения ферритов методами высокоэнергетических воздействий.

Для достижения и выполнения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- Разработка метода контроля фазовой гомогенности ЛЗФ, основанного на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри при термогравиметрических измерениях в магнитном поле.
- Установление закономерностей изменения структурных и реакционных свойств исходных реагентов при механической активации в планетарной мельнице в зависимости от

энергонапряженности и длительности обработки, а также оптимальных режимов механической активации, обеспечивающих реализацию процесса получения ферритов литиевой группы.

- Определение кинетических параметров и природы твердофазных взаимодействий в порошковых смесях $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$-ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$-$TiO_2$ и их компактов в зависимости от условий механической обработки.

- Исследование кинетических и температурных закономерностей твердофазных взаимодействий и формирования ферритовых фаз $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$, $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ в смесях исходных реагентов соответственно $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при синтезе ферритов по традиционной керамической технологии, а также в условиях обжига высокоэнергетическим пучком электронов импульсного или непрерывного действия. Проведение сравнительного анализа результатов.

- Исследование структурных, магнитных и электрических характеристик литиевой ферритовой керамики составов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$, $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$, $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$, полученной в условиях термического и радиационно-термического обжига ферритовых порошков в зависимости от условий механической обработки.

- Разработка технологических схем синтеза и спекания ферритов литиевой группы с применением комплексных воздействий – механической активации смесей ферритовых реагентов и нагрева с помощью пучков высокоэнергетических электронов.

**Объекты исследования**

Литиевые $LiFeO_2$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, литий-цинковые $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$, литий-титановые $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x_{Zn,Ti}$=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6) и литий-титан-цинковые $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$ ферриты со шпинельной структурой.

**Предмет исследования**

Процессы твердофазных взаимодействий, формирования структурных и электромагнитных свойств в ферритах литиевой группы при их синтезе и спекании с использованием механической активации порошковых исходных реагентов или обжига в пучке высокоэнергетических электронов, а также при последовательном сочетании указанных воздействий.

**Научная новизна**

1. При термогравиметрических измерениях в магнитном поле, регистрируемые магнитные фазовые переходы при температурах Кюри разделены по температуре, что позволяет идентифицировать присутствующие в ЛЗФ магнитные фазы с высоким разрешением, недоступным для рентгенофазового анализа (РФА).

2. Увеличение плотности компактов смесей порошковых реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ изменяет характер взаимодействия компонентов смеси, смещая температуру полного разложения $Li_2CO_3$ в область температур ниже температуры его плавления. Это способствует увеличению выхода ферритовой фазы.

3. Механическая обработка в планетарной мельнице смесей исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ приводит к увеличению их удельной поверхности с 8 $м^2/г$ до 26 $м^2/г$ и величины микродеформаций, а также образованию агломератов с большой поверхностью контакта между частицами реагентов. В результате повышается реакционная активность порошковых смесей, что проявляется в снижении температуры твердофазного взаимодействия между реагентами на (100–200) °С и в уменьшении температуры начала усадки с 750 °С до 400 °С при спекании компактов из этих порошков. Это позволяет объединить технологические этапы синтеза и спекания в один этап получения ферритовой керамики, заключающийся в нагреве пучком высокоэнергетических электронов сразу до температуры спекания компактированных образцов, изготовленных из механоактивированных реагентов.

4. Снижение температуры твердофазного взаимодействия между реагентами имеет место только при механической активации смеси реагентов, а не отдельных порошковых компонентов. При этом эффект высокой реакционной активности порошковых смесей сохраняется в течение длительного времени, по крайней мере не менее двух лет.

5. Шаровое измельчение порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к пластической деформации твердых частиц и существенному увеличению количества двойных и тройных контактов. Это приводит к уменьшению количества промежуточных стадий синтеза и, как следствие, ускоренному образованию литиевых и литий-замещенных ферритов заданного состава с высокой удельной намагниченностью без использования операции предварительного компактирования.

6. Реакция твердофазного взаимодействия в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ характеризуется как двухэтапный диффузионно-контролируемый процесс, удовлетворительно описываемый на первом и втором этапах соответственно моделями Яндера и Гинстлинга-Броунштейна со значениями энергии активации (245–292) кДж/моль и (304–715) кДж/моль (в зависимости от состава и плотности ферритовой системы) для немеханоактивированных порошков и моделью Гинстлинга-Броунштейна со значениями энергии активации (33–70) кДж/моль и (117–298) кДж/моль для механоактивированных порошковых смесей.

7. Нагрев высокоэнергетическим пучком электронов в интервале температур (600–750) °С не изменяет механизм образования ферритов, но приводит, по сравнению с термическим обжигом, к увеличению скорости образования ферритов во время синтеза вследствие снижения энергии активации процесса накопления шпинельных фаз в (1.6–1.8) раз и уменьшения предъэкспоненциального множителя на (2–3) порядка при использовании исходных реагентов, а также соответственно в (3–5) раз и на (4–6) порядков при использовании механоактивированных реагентов.

8. Установлен синергетический эффект ускорения процессов получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков литиевой группы с намагниченностью (50–80) Гс·см$^3$/г при комплексном использовании двух видов воздействий – механической активации исходных реагентов и последующего обжига в пучке электронов. При этом высокоскоростная стадия образования ферритов практически полностью сдвигается на неизотермический участок нагрева.

9. При обжиге ферритовых компактов в пучке высокоэнергетических электронов с энергиями (1.4–2.4) МэВ формирование микроструктуры и электромагнитных свойств зависит от режима обработки. В импульсном режиме вследствие повышенной дефектности границ происходит локальный их перегрев, превышающий величину перегрева при обработке в непрерывном режиме, и, как следствие, наблюдается интенсификация процесса агломерации частиц. Таким образом, выбором режима облучения можно эффективно управлять структурочувствительными свойствами ферритовой керамики.

**Теоретическая значимость работы**

Получены новые научные знания о процессах, протекающих при твердофазном взаимодействии в ферритовых системах литиевой группы, подвергнутых высокоэнергетическим воздействиям, включая механическую активацию порошковых реагентов и синтезированных ферритовых порошков в планетарной мельнице, и их обжиг в пучке высокоэнергетических электронов, в том числе о влиянии таких воздействий на фазовый состав, структурные, магнитные и электрические свойства ферритов.

**Практическая значимость работы**

Разработаны технологические условия получения литиевых и литий-замещенных ферритовых порошков и керамики с использованием высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию смеси исходных реагентов и последующий обжиг в пучке высокоэнергетических электронов, а так же предложены технологические схемы их получения, при которых температура синтеза и время изотермической выдержки значительно

ниже по сравнению с термическим режимом обжига, а количество операций значительно сокращено.

Основные технические решения, полученные в ходе выполнения работы, защищены патентами РФ:

1. Устройство для измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим облучением (патенты на полезную модель РФ 121367, РФ 121929, РФ 138089).
2. Способ измерения максимальной температуры объекта при нагревании его облучением электронным пучком (патент на изобретение РФ 2168156).
3. Устройство для определения содержания феррита в материале (патенты на изобретение РФ 2559323, РФ 2619310).
4. Устройство для термомагнитных измерений (патент на полезную модель РФ 144586).
5. Способ синтеза ферритов (патент на изобретение РФ 2507031).
6. Способ изготовления ферритовых изделий (патент на изобретение РФ 2410200).

Результаты диссертационного исследования были внедрены в ООО «ЛИОМЕД» (г. Кемерово), в АО «Научно-производственный центр «Полюс» и в Томском политехническом университете.

**Методология диссертационного исследования**

В основу работы принята гипотеза о реализации синергетического эффекта интенсификации твердофазных взаимодействий в ферритовых материалах при механической активации порошков и последующего обжига в пучке высокоэнергетических электронов импульсного или непрерывного действия.

Предполагалось, что механическая активация исходных порошков в планетарной мельнице при использовании режимов, создающих высокую энергонапряженность, позволит получить порошки с более высокой удельной поверхностью и высокой дефектностью, что увеличило бы их активность при дальнейших обжигах, включающих синтез и спекание.

Также предполагалось, что быстрый разогрев активированных порошков с помощью пучка высокоэнергетических электронов до температур, меньших по сравнению с температурами, применяемыми в традиционной технологии, позволит ускорить процессы твердофазных взаимодействий в ферритовых системах за счет сохранения изначальной дефектности микропорошинок и дополнительного вклада создаваемых радиационных дефектов.

В работе были использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая и растровая электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; лазерная дифракция, анализ удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера;

гидростатическое взвешивание, термогравиметрия (в том числе в магнитном поле) и дифференциально-сканирующей калориметрия, кинетический анализ процессов получения ферритов; электрометрия; магнитометрия.

**Научные положения, выносимые на защиту**

1. Метод определения гомогенности фазового состава ферритовых материалов по результатам термогравиметрического анализа в магнитном поле, позволяющий идентифицировать магнитные фазы, трудноразличимые при РФА вследствие близости параметров решетки.

2. Повышение удельной поверхности с 8 $м^2/г$ до 26 $м^2/г$ и насыпной плотности с 1.5 $г/см^3$ до 3.5 $г/см^3$ смесей исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при увеличении длительности их механической обработки в планетарной мельнице до 60 минут, приводящие к повышению реакционной активности порошковых смесей, проявляющаяся в снижении температуры твердофазного взаимодействия между реагентами на (100–150) °С при использовании режима активации 20g и на (200–250) °С при 60g, а также в увеличении скорости образования ферритовых фаз. Сохранение высокой реакционной активности порошковых реагентов в течение не менее двух лет.

3. Уменьшение в (2–4) раза эффективной энергии активации процесса твердофазного взаимодействия между реагентами порошковых смесей $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при их механической активации, а также описание эффекта диффузионной моделью Гинстлинга-Броунштейна.

4. Уменьшение кинетических параметров процесса накопления шпинельных фаз при обжиге порошковых смесей $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ в поле импульсного пучка высокоэнергетических электронов с энергией 2.4 МэВ в интервале температур (600–750) °С и, как следствие, увеличение скорости образования гомогенных по фазовому составу ферритов.

5. Влияние механической обработки ферритовых порошков в сухом виде в планетарной мельнице стальными шарами на ускорение процесса уплотнения ферритовых компактов при их спекании при термическом обжиге и при нагреве пучком электронов, увеличение плотности и уменьшение пористости ферритовой керамики при сохранении мелкозернистой структуры, обеспечивающей высокие значения удельного электрического сопротивления.

6. Технологическая схема синтеза ферритов в непрерывном или импульсном пучке ускоренных электронов при температуре 750 °С в течение (60–120) минут литиевых и литий-замещенных ферритовых порошков с высокими значениями намагниченности насыщения.

7. Технологическая схема спекания ферритовой керамики, основанная на одноэтапном нагреве пресс-заготовок из механоактивированных реагентов, обеспечивающая увеличение плотности образцов на ~5 %, начальной магнитной проницаемости на ~10%, удельного электрического сопротивления в (2.5–3) раза, а также уменьшение пористости на ~60 % и сокращение длительности процесса получения ферритов

**Личный вклад автора**

Результаты, приведенные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллективом Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ПНИЛ ЭДиП) Национального исследовательского Томского политехнического университета. Автор лично сформулировал цели и задачи работы, планировал и проводил эксперименты, обрабатывал экспериментальные данные, проводил анализ полученных данных и делал выводы, активно принимал участие в написании публикаций.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования современных методов исследований на сертифицированном оборудовании; выступлений на международных научных конференциях; публикаций научных статей в рецензируемых журналах, включая высокорейтинговые журналы с высоким квартилем.

**Апробация результатов работы**

Основные результаты экспериментальных исследований, представленных в данной работе, были опубликованы в российских и международных научных высокорейтинговых журналах, а также доложены и обсуждены на следующих Международных научных конференциях: 12й Европейский симпозиум по термическому анализу и калориметрии (г. Брашов, Румыния, 2018г.); «Материалы и технологии» (г. Перуджа, 2018г.); «Нанотехнологии и бионаука» (г. Ираклион, 2018г); «Инструментальные методы анализа» (г. Ираклион, 2017г); «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (г. Севастополь, 2015); XXII–XXV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», (г. Севастополь, 2015 г.); Сибирская конференция по управлению и связи» (г. Омск, 2015г.); «Фундаментальные основы механохимических технологий» (г. Новосибирск, 2013г.); «Форум по стратегическим технологиям» (г. Томск, 2012г.); Китайско-Российская конференция по материаловедению и технологиям» (г. Шеньян, 2009г.); «Международная конференция по химической термодинамики в России» (г. Казань, 2009г.); «Модификация материалов пучками частиц и потоками плазмы» (г. Томск, 2004, 2008г.г.); «Корейско-Российский симпозиум по науке и технике» (2003г.) и др.

**Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 124 работы, из них 36 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК, 56 публикаций в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 29 публикаций в сборниках трудов конференций, 2 монографии; 10 патентов на изобретение; 5 патентов на полезную модель; 1 свидетельство на регистрацию программы для ЭВМ.

**Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 316 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав, основных выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы, приложений. Содержит 178 рисунков, 48 таблиц. Список литературы состоит из 377 наименований.

# Глава 1. Структура, свойства и получение ферритов

## 1.1 Кристаллическая структура ферритов-шпинелей

Ферриты представляют собой соединения оксида железа $Fe_2O_3$ с оксидами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам. Наиболее широкое применение из них нашли ферриты со структурой типа шпинели [1–4].

Общая химическая формула ферритов, обладающих структурой, аналогичной структуре минерала шпинели ($MgAl_2O_4$), записывается в виде $MeFe_2O_4$ [1], где Me – двухвалентный металлический ион с ионным радиусом, лежащим в интервале (0.6–0.9) Å, а ионы железа трехвалентны (ионный радиус 0.67 Å). В случае простых ферритов Me представляет собой один из ионов переходных элементов $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$ и $Mg^{2+}$ [2, 3]. Символ Me может означать также комбинацию ионов, средняя валентность которых равна двум, например $Li^{+}$ и $Fe^{3+}$ в литиевом феррите $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Кристаллы шпинельного типа относятся к пространственной группе $Q^7_h$ - $Fd\bar{3}m$ (кубическая система) с параметром кристаллической решетки $a$ = (8.0–8.5) Å [5–8].

Элементарная ячейка ферритов-шпинелей представляет собой (рисунок 1.1) плотноупакованную гранецентрированную кубическую решётку, состоящую из 8 формульных единиц, каждая из которых содержит 4 иона кислорода. Внутри элементарной ячейки существует два вида положений, которые могут принять ионы металлов: тетраэдрическое (*A* - положение) или октаэдрическое (*B* - положение). Решетки, образованные *A*- и *B*-положениями, называются соответственно подрешетками *A* и *B*. В общем элементарная ячейка состоит из 32 анионов кислорода (ионный радиус 1.32 Å), образующих 64 *A*- и 32 *B*-положений, в промежутках между которыми определенным образом расположены 24 катиона металлов, занимающих 8 *A*- и 16 *B*-положений [9, 10].

В зависимости от распределения катионов различают структуры нормальной и обращённой шпинели. В нормальной шпинели все ионы $Me^{2+}$ находятся в тетраэдрических положениях, а ионы $Fe^{3+}$ - в октаэдрических. В обращённой шпинели *A*-положения занимает половина ионов $Fe^{3+}$, а другая половина этих ионов и ионы $Me^{2+}$ находится в *B*-положениях. В химической формуле ионы, находящиеся в октаэдрических положениях, заключаются в квадратные скобки. В этом случае нормальная шпинель запишется в виде $Me[Fe_2]O_4$, а обращённая - в виде $Fe[MeFe]O_4$.

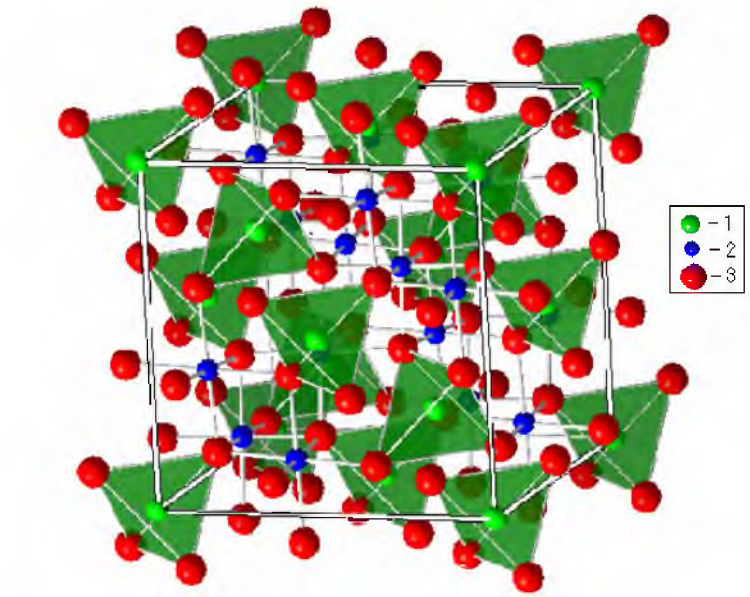



Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка феррита со структурой шпинели: 1 – ионы двухвалентного металла (тетраэдрическое положение); 2 – ионы трехвалентного металла (октаэдрическое положение); 3 – анионы кислорода

На распределение катионов по кристаллографическим узлам решетки шпинели влияет целый ряд факторов [11– 15], основные из которых:

1) *Ионный радиус*. Тетраэдрические междоузлия имеют меньшие размеры, чем октаэдрические, поэтому можно ожидать, что они будут заниматься преимущественно ионами меньшего радиуса. Обычно трёхвалентные ионы имеют меньший ионный радиус, чем двухвалентные. Поэтому, трехвалентные ионы, как правило, предпочитают занимать преимущественно А-положения, что способствует образованию обращённой структуры.

2) *Электронная конфигурация*. Кристаллическое поле имеет различную симметрию в тетра - и октаэдрических позициях. Энергетически выгодное распределение заряда катиона в кристаллическом поле будет определяться соответствием симметрии поля с симметрией электронной оболочки иона. В частности, ионы, имеющие заполненную *d*-оболочку, например $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ca^{3+}$, $Ge^{4+}$, стремятся занять *A*-положения, где их *p*-электроны образуют ковалентную связь с 2*p* - электронами ионов кислорода. Ионы $Li^{+}$, $Mg^{2+}$, $Ti^{4+}$ с наружной электронной оболочкой инертного газа, а также ионы $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$, имеющие незаполненную 3*d*-оболочку могут занимать А- или В-положения.

3) *Электростатическая энергия*. В соответствии с принципом минимизации свободной энергии решетки наиболее вероятно катионное распределение, когда ионы с наибольшим положительным зарядом располагаются в *B* узлах, а ионы с наименьшим положительным зарядом - в *A*-положениях. Таким образом, система будет обладать минимальной

маделунговской энергией в случае размещения ионов с наибольшим положительным зарядом в окружении шести ионов кислорода и ионов с наименьшим положительным зарядом в окружении четырех ионов кислорода.

В целом катионное распределение, формируемое в равновесных условиях, будет определяться совместным влиянием перечисленных факторов. Перевод шпинельной системы в неравновесное состояние (например, путем облучения) может изменить относительную роль некоторых факторов и из-за этого могут возникнуть метастабильные состояния системы с искаженным катионным распределением.

Согласно диаграмме состояния равновесия [16, 17] система $Li_2O$-$Fe_2O_3$ может образовывать ортоферрит лития $LiFeO_2$ ($\gamma$ - низкотемпературная высокоупорядоченная форма и $\alpha$ - высокотемпературная неупорядоченная форма; температура перехода $\gamma \leftrightarrow \alpha$ составляет около 670 °C) и литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ со структурой обращенной шпинели.

Катионное распределение $Fe^{3+}$ и $Li^+$ ионов в литиевом феррите между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками имеет следующий вид: $Fe^{3+}[Li^{+}_{0.5}Fe^{3+}_{1.5}]O^{2-}_4$ (в квадратных скобках указываются ионы в *B*-положениях). При температурах $T \leq 750$°C в *B*-подрешетке $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ протекает процесс атомного 1:3 упорядочения, в результате которого три иона $Fe^{3+}$ и один ион $Li^+$ закономерно располагаются вдоль кристаллографических направлений <110> ($\alpha$-фаза). При температурах выше 750°C литиевый феррит имеет $\beta$-фазу с аналогичной структурой, за исключением того, что ионы $Li^+$ и $Fe^{3+}$ случайным образом распределены в октаэдрических междоузлиях. В результате фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ пространственная группа $O^7_h$–$Fd3m$ понижается до $O^7$–$P4_13$ [18-20].

Показано в [21], что при медленном охлаждении литиевого феррита $\beta$ фаза обратно переходит в $\alpha$ фазу, поэтому большое количество разупорядоченной фазы можно получить закалкой образца с высокой температуры. Фазовое превращение при 740 °C, вероятно, связано с повышенной подвижностью катионов лития в междоузлиях из-за увеличения скорости диффузии и увеличения расстояния между узлами кристаллической структуры с повышением температуры. Таким образом, высокая подвижность катионов лития и трехвалентного железа в решетке создает беспорядок в кристаллической структуре. Переупорядочение ионов выше 1000 °C может быть связано с необратимой потерей лития. Ионы лития и трехвалентного железа диффундируют в упорядоченную структуру для достижения стабильности.

Основные свойства литиевого феррита, как и других ферритов, теоретически моделируются катионными взаимодействиями между подрешетками и поэтому могут быть изменены путем введения других катионов с различными состояниями валентности, радиусами или магнитными моментами в одну или обе A- и B-подрешетки.

Наиболее часто свойства литиевых ферритов варьируют замещением ионами металлов, такими как $Al^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ti^{4+}$, $Mg^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ и т.д. [22-39]. При этом из-за различных значений ионных радиусов параметр решетки шпинели, как правило, изменяется. Значения параметра решетки, полученные экспериментально и приведенные в литературе для некоторых ферритов литиевой группы, представлены в таблице 1.1. Например, при замещении ионами $Zn^{2+}$ или $Mn^{4+}$ с ионными радиусами соответственно 0.083 нм и 0.127 нм, большими по сравнению с радиусами $Li^{+}$ (0.078 нм) и $Fe^{3+}$ (0.067 нм), параметр решетки увеличивается [30, 31, 34].

Известно, что ферриты, принадлежащие к группе материалов с переменным составом, взаимодействуют с окружающей атмосферой за счет протекания окислительно-восстановительных реакций, которые зависят от температуры и давления кислорода в окружающей среде [40–43]. Таким образом, ферриты могут отклонять свое фазовое состояние от стехиометрического и, например, в случае потери кислорода из решетки в феррите образуется избыток металлических атомов. В химических формулах ферритов степень отклонения от стехиометрии по кислороду обозначают параметром γ, значение которого влияет на изменение электромагнитных свойств.

На практике ферриты-шпинели представляют собой сложные химические композиции и их общую формулу можно выразить следующим образом:

$$Me'_x Me''_y Fe^{2+}_z Fe^{3+}_{3-x-y-z} O_{4\pm\gamma} \qquad (1.1)$$

где $x$, $y$, $z$ зависят от исходного состава ферритовой шихты.

Вследствие того, что ферриты образуют друг с другом непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов, то во время синтеза можно получить сложные ферриты с однофазной структурой [44, 45]. Однако в зависимости от температуры и давления кислорода в окружающей среде на различных стадиях термического обжига, включающего нагрев и охлаждение, даже изначально гомогенная по фазовому составу система может претерпевать фазовые переходы, вид которых определяется фазовыми диаграммами, известными для большинства ферритообразующих систем.

Литературный анализ показал, что из-за присутствия различных дефектов кристаллической структуры с помощью данных по кристаллохимическому составу, включающих валентность катионов, симметрию их окружения и характер химической связи, нельзя однозначно предсказать формирование электромагнитных свойств ферритов при их изготовлении.

Таблица 1.1 – Структурные и магнитные характеристики некоторых ферритов литиевой группы

| Ферриты | Метод получения | $a$, Å | $\sigma_S$, Гс·см$^3$/г | $\mu_o$ | $H_c$, А/м | $T_C$, °С | Источник |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | Керам<br>Самовозг<br>Золь-гель<br>Цитрат-пр | 8.33<br>8.3556<br>8.3556<br>8.3556 | 63–68<br>61.5<br>62.5<br>67.7 | 30 | 20-85 Э<br>19.9 Э<br>25.1 Э<br>22.6 Э | 627–680 | [4,9,13]<br>[20]<br>[20]<br>[20] |
| $Li_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{2.25}O_4$ | керам | 8.40 | 77 | – | 300 | 447 | [29] |
| $Li_{0.4}Zn_{0.2}Fe_{2.4}O_4$<br>$Li_{0.3}Zn_{0.4}Fe_{2.3}O_4$<br>$Li_{0.2}Zn_{0.6}Fe_{2.2}O_4$ | Золь-гель | 8.362<br>8.377<br>8.401 | 75<br>68<br>50 | – | – | – | [30, 31] |
| $Li_{0.3}Zn_{0.4}Fe_{2.3}O_4$ | керам | 8.3817 | 25 | 100 | 92 A/m | 355 | [32] |
| $Li_{0.51}Ti_{0.02}Fe_{2.47}O_4$<br>$Li_{0.53}Ti_{0.06}Fe_{2.41}O_4$<br>$Li_{0.55}Ti_{0.1}Fe_{2.35}O_4$ | Самовозг | 8.33 | 57<br>55<br>53 | – | 146 Э<br>180 Э<br>137 Э | – | [33] |
| $Li_{0.49}Zn_{0.02}Fe_{2.49}O_4$<br>$Li_{0.49}Zn_{0.02}Mn_{0.02}Fe_{2.47}O_4$<br>$Li_{0.49}Zn_{0.02}Mn_{0.04}Fe_{2.45}O_4$<br>$Li_{0.49}Zn_{0.02}Mn_{0.06}Fe_{2.43}O_4$ | керам | 8.3176<br>8.3308<br>8.3344<br>8.3371 | 30<br>76<br>49<br>73 | – | – | – | [34] |
| $Li_{0.49}Zn_{0.02}Mn_{0.06}Fe_{2.43}O_4$ | Керам<br>Микроволн | 8.31299<br>8.33674 | 70<br>50 | – | – | – | [35] |
| $Li_{0.725}Fe_{1.625}Ti_{0.55}Zn_{0.1}O_4$<br>$Li_{0.675}Fe_{1.575}Ti_{0.55}Zn_{0.2}O_4$<br>$Li_{0.625}Fe_{1.525}Ti_{0.55}Zn_{0.3}O_4$<br>$Li_{0.575}Fe_{1.475}Ti_{0.55}Zn_{0.4}O_4$<br>0.005 $Bi_2O_3$ and 0.05$MnO_2$ | керам | – | – | 25<br>–<br>–<br>160 | 418<br>220<br>191<br>145 | 350<br>300<br>220<br>165 | [36, 37] |
| $Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}O_4$<br>$Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}Bi_{0.005}O_4$ | керам | – | 51<br>70 | – | 648<br>139 | – | [38] |
| $Li_{0.5}Zn_{0.1}Ti_{0.1}Mn_{0.05}Fe_{2.25}O_4$+$Bi_2O_3$ (0.5 вес.%)<br>$Li_{0.5}Zn_{0.2}Ti_{0.2}Mn_{0.05}Fe_{2.05}O_4$+$Bi_2O_3$ (0.5 вес.%)<br>$Li_{0.5}Zn_{0.3}Ti_{0.3}Mn_{0.05}Fe_{1.85}O_4$+$Bi_2O_3$ (0.5 вес.%) | керам | 8.347<br>8.357<br>8.34 | 55.9<br>52.6<br>40.9 | 64.4<br>105.5<br>45.5 | – | – | [39] |

### 1.2 Магнитные свойства ферритов

Известно, что магнитные свойства шпинельных соединений обусловлены обменным взаимодействием между спиновыми магнитными моментами соседних катионов с незаполненными *3d* -уровнями. Магнитные моменты ферритов складываются из магнитных моментов ионов отдельных подрешеток, состоящих из магнитоактивных катионов [46].

Так как магнитоактивные катионы в ферритах находятся достаточно далеко друг от друга вследствие разделения ионами кислорода $O^{2-}$, не обладающими магнитным моментом, то их электронные оболочки практически не перекрываются. Поэтому прямое обменное взаимодействие между катионами оказывается очень слабым или отсутствует вообще. Поэтому, согласно теории Нееля [47], спонтанная намагниченность ферритов–шпинелей реализуется за счет косвенного отрицательного обменного взаимодействия между катионами, находящимися в различных подрешетках (с участием ионов кислорода). При этом результирующий магнитный момент определяется разницей между магнитными моментами октаэдрической и тетраэдрической подрешеток [48–52].

Важнейший параметр ферритовых материалов со структурой шпинели, определяющий частотный диапазон их применения – намагниченность насыщения, при которой намагниченность феррита перестает расти при увеличении внешнего магнитного поля. Намагниченность насыщения обозначается как $4\pi M_s$ (Гс) или $\sigma_S$ (Гс·см$^3$/г).

Чтобы изменить намагниченность простых ферритов в их кристаллическую решетку можно ввести диамагнитные ионы или магнитные ионы, имеющие спиновый магнитный момент, отличный от иона $Fe^{3+}$. Так, для увеличения намагниченности насыщения вводятся ионы $Zn^{2+}$, $In^{3+}$, $Cd^{2+}$, $Sn^{4+}$, $Ga^{3+}$, $Ge^{4+}$ [30, 31, 53, 54], которые стремятся занять тетраэдрические положения, а для уменьшения намагниченности – ионы $Al^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Cr^{3+}$, $Sb^{5+}$, стремящиеся занять октаэдрические положения [24, 55].

Показано, что замещенные литиевые ферриты с химическим составом $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$, в которых ионы $Fe^{3+}$ замещены ионами цинка $Zn^{2+}$, характеризуются высокой намагниченностью насыщения, что способствует их широкому применению в СВЧ технике [39, 56-58]. Однако при $x \geq 0.4$ намагниченность насыщения уменьшается (таблица 1.1) [30, 31, 59].

С увеличением ионов титана в литиевом феррите намагниченность насыщения ферритов с химической формулой $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ постоянно уменьшается [33].

В таблице 1.2 приведены характеристики, включающие намагниченность насыщения, некоторых ферритов литиевой группы, промышленно выпускаемых ОАО «НИИ Феррит-Домен» [60]. В зависимости от марки феррита значение $4\pi M_s$ находится в диапазоне

(1500–5000) Гс. Следует отметить, что точный состав и пропорции ферритообразующих материалов, как правило, держатся производителями в секрете.

Таблица 1.2 – Структурные и магнитные характеристики некоторых ферритов литиевой группы [60]

| Марка феррита | $4\pi M_s$, Гс | $T_C$, °С | $H_c$, Э |
|---|---|---|---|
| 1СЧ11 | 4750 | 450 | 1,1 |
| 1СЧ12 | 4500 | 520 | 1,1 |
| 1СЧ13 | 4000 | 570 | 1.4 |
| 3СЧ34 | 3400 | 580 | 2.4 |
| 2СЧ10 | 3150 | 560 | 1.5 |
| 3СЧ23 | 2250 | 430 | 1.1 |
| 3СЧ26 | 2100 | 430 | 1.2 |
| 3СЧ19 | 2000 | 440 | 1.3 |
| 3СЧ18 | 1870 | 300 | ≤1.4 |
| 4СЧ14Б | 1550 | 390 | 1.1 |

Направления векторов намагниченности в ферритах обусловлены такими важными факторами, как кристаллографическая магнитная анизотропия, анизотропия вследствие магнитострикции и механических напряжений, анизотропия, вызванная размагничивающим полем, которые в общей сложности определяют магнитную проницаемость и коэрцитивную силу ферритов.

Кристаллографическая магнитная анизотропия наблюдается при намагничивании ферритов вдоль различных кристаллографических направлений и характеризуется константами $K_1$ и $K_2$. У большинства ферритов-шпинелей $K_1$ имеет отрицательное значение. Это значит, что энергия магнитной кристаллографической анизотропии, характеризующая энергию на единицу объема, необходимую для поворота вектора намагниченности из направления легкого намагничивания в направление трудного намагничивания, принимает крайне малое значение. В этом случае направлением легкого намагничивания является направление <111>. Величина $K_1$ уменьшается с повышением температуры, а при достижении точки Кюри резко стремится к нулю.

Кристаллографическую магнитную анизотропию в поликристаллических ферритах характеризуют с помощью эффективного внутреннего поля:

$$H_A = 2 \cdot K_1 / M_s \qquad (1.2)$$

Изменение анизотропии осуществляется введением в решетку шпинели диамагнитных ионов ($Zn^{2+}$, $Ga^{3+}$, $Ti^{4+}$) или ионов с отличным от нуля орбитальным моментом ($Ca^{2+}$, $Fe^{2+}$). В первом случае изменение константы магнитной анизотропии обусловлено изменением содержания магнитных ионов $Fe^{3+}$ в подрешетках, а во втором – появлением в одной из подрешеток ионов с большей энергией спин - орбитального взаимодействия. Значения $K_1$ для литиевых ферритов варьируются в пределах $(10^4–10^5)$ эрг/см$^3$.

С магнитной кристаллографической анизотропией тесно связано явление магнитострикции, которое проявляется в изменении линейных размеров и объема феррита при его намагничивании [61]. Положительная и отрицательная магнитострикция соответственно связана с увеличением или уменьшением длины образца. В случае намагничивания до насыщения отношение изменения длины образца к его начальной длине определяется магнитострикцией насыщения $\lambda_S$. Величина $\lambda_S$ у всех ферритов, за исключением $Fe_3O_4$, принимает отрицательные значения и равна ~ $(10^{-5}–10^{-6})$ С повышением температуры величина $\lambda_S$, как и величина $K_1$, уменьшается.

Анизотропия вследствие размагничивающего поля связана с присутствием в образце свободных магнитных полюсов, связанных с наличием пор, немагнитных включений внутри доменов [62].

Вектор намагниченности под влиянием различных видов анизотропии принимает наиболее устойчивое направление. При наложении внешнего магнитного поля $H$ намагниченность феррита изменяется при изменении направления векторов магнитных доменов. Под воздействием слабого магнитного поля намагниченность феррита увеличивается за счет смещения доменных границ, в которых происходит постепенное изменение направления векторов намагниченности. Так что одни домены, имеющие направление вектора намагниченности одинаковое с направлением магнитного поля, увеличиваются в объеме за счет других доменов с векторами противоположного направления.

Под воздействием сильного магнитного поля процесс намагничивания связан с поворотом всех векторов намагниченности в направлении магнитного поля.

Значение $K_1$ у большинства ферритов довольно велико, поэтому начальный процесс их намагничивания будет определяться смещением доменных границ. Однако в ферритах с поликристаллической структурой каждое зерно (с различным направлением намагниченности) представляет собой монокристалл, разделенный немагнитной прослойкой - границей зерна. В результате на границах зерен возникают магнитные полюсы, которые препятствуют смещению доменных границ. Доменные границы могут удерживаться также возле пор или включений. В этом случае начальная магнитная проницаемость будет обусловлена главным образом

намагничиванием за счет вращения векторов и может быть выражена следующим выражением [63]:

$$\mu_0 - 1 = \frac{2\pi M_S^2}{|K_1|} \quad (1.3)$$

Коэрцитивная сила ($H_c$), представляющая собой значение внешнего размагничивающего поля, при котором намагниченность феррита (предварительно намагниченного до насыщения) обращается в нуль, прямо пропорциональна константам магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции, и обратно пропорциональна намагниченности насыщения и размеру зерна. Для магнитомягких ферритов, к коим относятся ферриты литиевой группы, $H_c <$ 10 Э (таблицы 1.1 и 1.2).

Таким образом, магнитная проницаемость и коэрцитивная сила сильно зависят от структуры спеченных ферритовых изделий, то есть от размера зерна, пористости и т.д.

Важной характеристикой ферритов, определяющей их рабочий диапазон температур, является точка Кюри ($T_C$), представляющая собой температуру перехода феррита из ферримагнитного состояния в парамагнитное. Однако при температуре Кюри изменяется не только магнитное состояние феррита, но и другие его характеристики, такие как теплоемкость, коэффициент линейного расширения, электрическое сопротивление и др.

Данная характеристика малочувствительна к структуре и определяется химическим составом ферритов, формируемом на этапе синтеза. Так чистый (незамещенный) литиевый феррит имеет высокую температуру Кюри (таблица 1.1), значение которой варьируется в пределах 627–680 °С. При замещении ионами цинка или титана в литиевом феррите температура Кюри падает.

Таким образом, магнитные свойства ферритов-шпинелей зависят не только от химического состава и характера распределения катионов по подрешеткам, а также от микроструктуры ферритов. Поэтому, при подготовке ферритовых образцов и дальнейшем их синтезе по возможности нужно избегать загрязнения материала примесями, а также подобрать условия для максимального равновесного распределения катионов [64, 65].

### 1.3 Электрические свойства ферритов

Ферриты являются магнитными полупроводниками. Удельное электрическое сопротивление в зависимости от их химического состава варьируется в пределах ($10^{-2}$–$10^{11}$) Ом·см и уменьшается с повышением температуры.

Температурные зависимости электрической проводимости (σ) и сопротивления (ρ) ферритов соответственно имеют вид:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),\ \rho = \rho_0 \exp(-\frac{E_a}{kT}) \quad (1.4)$$

где $E_a$ – энергия активации электрической проводимости, $T$ – температура, $k$ – постоянная Больцмана.

Несмотря на ионный характер химической связи, в ферритах преобладает электронная проводимость, которая может быть реализована с помощью прыжкового или зонного механизмов.

Впервые электрическая проводимость окислов переходных элементов была исследована Вагнером и его школой [66]. Было высказано предположение о прыжковом механизме проводимости, обусловленный перескоком электрона между разновалентными ионами одного и того же элемента. Например, при отклонении материала от стехиометрии может происходить перескок электрона от иона $Fe^{2+}$ к иону $Fe^{3+}$ с изменением валентности ионов, между которыми осуществляется перескок: $Fe^{2+}+Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}+Fe^{2+}$. Данный процесс происходит и в отсутствии внешнего электрического поля. Однако, с приложением поля увеличивается частота перескоков и их направление, в результате чего результирующий ток увеличивается.

Позднее прыжковая модель была подробно исследована на ферритовых системах с помощью работ Вервея [67, 68] и других авторов [69], которые показали, что при достаточно высокой концентрации ионов с переменной валентностью электропроводность ферритов имеет высокое значение и характеризуется низким значением энергии активации. Экспериментальные исследования показали, что такими ионами могут быть чаще всего ионы железа. Например, магнетит $Fe_3O_4$ со структурной формулой $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ имеет удельное электрическое сопротивление $10^2$ Ом·см [70]. В то время как большинство других ферритов–шпинелей, характеризующиеся малым содержанием $Fe^{2+}$, имеют более высокое значение ρ до $10^{10}$ Ом·см и выше. Однако в некоторых многокомпонентных ферритах, электропроводность может иметь место между другими ионами с переменной валентностью, например, между ионами марганца, никеля, кобальта и др. [71-73].

Литий-титановые ферриты обладают высоким удельным электрическим сопротивлением ($\rho>10^8$ Ом·см), так как введение ионов $Ti^{4+}$ в литиевый феррит уменьшает количество ионов $Fe^{2+}$ [23,74-77].

Многочисленные исследования показали, что электропроводность поликристаллических ферритов значительно ниже проводимости монокристаллических [78,79]. Следовательно, при исследовании электрических свойств ферритов-шпинелей необходимо принимать во внимание не только содержание в них разновалентных ионов железа, но и микроструктуру ферритов.

Для описания механизма проводимости поликристаллических ферритов широко используется модель Купса [80], основанная на рассмотрении зерен с высокой проводимостью, разделенными высокоомными прослойками – границами зерен.

Как показано авторами в [73], удельное электрическое сопротивление поликристаллического марганец-цинкового феррита, определенное при измерениях электропроводности на переменном и постоянном токе, не совпадает. Значение ρ этого феррита на высоких частотах, соответствующих области насыщения кривой ρ(ω), практически равно сопротивлению, измеренному на постоянном токе для монокристаллического феррита аналогичного состава. В этом случае $E_a$ характеризует электронную проводимость внутри зерен феррита, исключая влияние границ зерен.

Литиевые и литий-замещенные ферриты, содержащие в своем составе, как ионы железа, так и ионы лития с малым ионным радиусом и большим коэффициентом диффузии, могут обладать как электронной, так и ионной проводимостью.

Как показано в работе [81], LiZnMnTi ферриты при температурах до (230–250) °С (в зависимости от содержания лития) имеют электронную проводимость с низкой энергией активации 0.1 эВ, а при более высоких температурах могут обладать литий-ионной проводимостью с $E_a$~0.9 эВ, обусловленной химической диффузией ионов лития.

В нашей работе [82] с помощью измерений на переменном и постоянном токе электрической проводимости LiTiZn феррита было показано, что энергия активации проводимости, полученная на высоких частотах, равна 0.06 эВ, и это значение оказалось значительно меньше значения энергии активации, полученной при измерениях на постоянном токе (0.2–0.4 эВ). Кроме того, наблюдался отрицательный коэффициент термо-ЭДС в диапазоне температур (25–325) °С. Таким образом, комбинация обоих результатов позволила сделать вывод о наличии электронной проводимости в исследуемом феррите, зависящим от микроструктуры. Можно предположить, что проводимость, связанная с переносом ионов Li, может происходить при более высоких температурах.

## 1.4 Методы получения ферритовых материалов

### 1.4.1 Керамический способ получения ферритов

В зависимости от области использования к ферритам предъявляют разные требования по эксплуатационным характеристикам, формируемым на стадии их синтеза и спекания. Поэтому, в настоящее время существует несколько способов получения ферритов, разработанных с учетом области последующего их применения.

Отличительная особенность всех известных способов производства ферритов заключается, в основном, в получении ферритов с различными структурными свойствами, включающими кристаллическую структуру, состав и концентрацию дефектов и т.д. При этом основная их задача заключается в получении ферритов с заданными, воспроизводимыми и однородными электромагнитными свойствами.

Наиболее распространенным методом получения ферритов, включая литиевые ферриты, на производстве является *керамическая технология*, основанная на применение твердофазных реакций [4,83] при синтезе. При этом исходными реагентами обычно служат простые оксиды и/или карбонаты, содержащие катионы, необходимые для образования феррита нужного состава. Технологическая схема обычно выглядит следующим образом (рисунок 1.2) [4].




Рисунок 1.2 – Технологическая схема получения феррита керамическим методом

На начальном этапе проводится химический анализ исходных порошковых реагентов на содержание основного вещества. Для получения литиевых ферритов в качестве основных реагентов служат оксид железа $Fe_2O_3$ и карбонат лития $Li_2CO_3$. Для литий-замещенных ферритов более сложных составов наряду с основными реагентами используют оксиды других

металлов. Затем порошки просушивают при невысоких температурах, взвешивают и перемешивают в определенных пропорциях в зависимости от химической формулы феррита.

Целью предварительного обжига (синтеза) является получение ферритизованного порошка путем протекания твердофазной реакции между реагентами. Температура проведения синтеза зависит от физико-химического состава шихты и составляет (0.5–0.7) $T_{пл}$ [4, 9]. На производстве точная температура синтеза определяется экспериментально каждый раз в зависимости от партии исходных реагентов.

При получении многокомпонентных ферритов важным условием является однородность перемешивания исходных реагентов перед синтезом для достижения полной ферритизации, поскольку неравномерность приводит к формированию моноферритов и остаточному содержанию непрореагировавших окислов, затрудняющих получение феррита заданного состава. Для этих целей перед проведением синтеза используется механическое перемешивание реагентов в шаровых мельницах и брикетирование порошков. К недостатку последнего следует отнести необходимость последующего помола брикетов.

Синтез ферритов проводится обычно в воздушной или кислородной среде. Скорость нагрева и охлаждения при синтезе, как правило, не лимитируется.

После синтеза проводится повторный помол продуктов синтеза с целью создания большой удельной поверхности порошка с достаточно высокой активностью порошинок для увеличения эффективности дальнейшего спекания ферритовой керамики. При использовании сухого помола обычно получаются порошки с размером частиц (10–40) мкм, в то время как при использовании мокрого помола во влажной среде (вода, спирт и др.) удается увеличить удельную поверхность порошка в 2–3 раза.

Ответственным этапом при получении ферритов является формование заготовок из синтезированных порошков для придания им необходимой формы, размера и плотности, в значительной степени влияющих на уплотнение керамики во время спекания. В производстве ферритов применяются основные методы формования, включающие прессование на гидравлическом прессе с использованием металлических пресс-форм и горячее прессование. Предварительное добавление пластификатора в порошок, например, широко используемого поливинилового спирта (ПВС), позволяет снизить давление прессования и увеличить равномерность распределения плотности в образце вследствие увеличения подвижности частиц.

Электромагнитные свойства ферритов во многом определяются их структурой, сформированной на стадии высокотемпературного спекания. Увеличение начальной магнитной проницаемости можно достичь увеличением среднего размера зерна и уменьшением

пористости материала вследствие увеличения температуры спекания. Однако высокая температура может приводить к увеличению содержания ионов $Fe^{2+}$ в феррите, и как следствие, уменьшению электросопротивления и росту диэлектрических потерь.

Плотность, пористость ферритов, а также распределение зерен по размерам влияет на параметры петли гистерезиса. Литиевые ферриты обладают спонтанной прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), характеристики которой можно улучшить применением плотных, однофазных и свободных от внутренних напряжений материалов.

В таблице 1.3 приведены данные по режимам получения литиевых ферритов керамическим способом, встречающиеся в литературе. Температура спекания литиевых ферритов, как правило, на (100–200) °С выше температуры синтеза и варьируется в пределах (1000–1200) °С [84]. Для уменьшения температуры спекания в ферритовый порошок обычно добавляют оксид висмута $Bi_2O_3$ в количестве 1–3 вес.%, который выступает в качестве легкоплавкой добавки, улучшающей процесс спекания и приводящей к получению плотной ферритовой керамики [38, 85, 86].

Таблица 1.3 – Экспериментальные данные по плотности литиевых ферритов, полученных по керамической технологии при различных режимах синтеза и спекания

| Феррит | Температура синтеза | Температура спекания | Плотность образцов, г/см$^3$ | Ссылка |
|---|---|---|---|---|
| Li | 800 | 1100 | – | [54] |
| | 900 | 1050 | – | [20] |
| | 1000 | 1250 | – | [19] |
| LiZn | 800 | 1050 | – | [32] |
| | 1100 | 1100 | 2.94 | [84] |
| LiTiZnMn | 800 | 920 | 3.38 | [38] |
| LiTiZnMnBi | 850 | 1000 | 4.29 | [36, 37] |
| LiTiZnMnBi | 800 | 920 | 4.60 | [38] |
| LiZnTiMnBi | 750 | 1050 | – | [39] |

При крупнотоннажном производстве литиевых ферритов главным достоинством вышерассмотренной керамической технологии является простота использования и незначительное количество жидких или газообразных отходов по сравнению с другими технологиями, что делает её экономически и экологически очень эффективной.

Однако, у данной технологии есть существенные недостатки, такие как, применение длительных помолов для достижения высокой однородности ферритовой шихты, особенно актуальных для ферритов сложного состава, а также высокая вероятность наличия в составе ферритов частиц непрореагировавших оксидов и включений фаз промежуточных продуктов

синтеза. Такого рода дефекты, равно как и пористость материала, создают поля упругих напряжений, которые искажают магнитную анизотропию феррита и, тем самым, обуславливают ухудшение его магнитных характеристик [9, 57, 58]. Следует также отметить, что с помощью данной технологии невозможно получить наноразмерные ферритовые материалы из-за применения высоких температур обжига.

Впервые керамический метод синтеза шпинельных ферритов различных составов был показан в работе Я. Сноека [87]. Однако, наиболее подробный обзор получения ферритов твердофазным методом, включая ферриты литиевой группы, приведен в работе Бляссе [1]. Позднее, учитывая преимущества керамической технологии, в литературе часто встречаются результаты исследований получения различных ферритов твердофазным синтезом, включая ферриты новых сложных составов [34, 88, 89].

### 1.4.2 Методы химической гомогенизации

Основными преимуществами химических методов получения ферритов являются высокая степень гомогенизации компонентов в исходных реакционных смесях и возможность получения ферритов с частицами нано- или ультрадисперсного диапазона. К таким методам относятся соосаждение солей или гидроксидов, распылительная сушка, криохимический метод, золь-гель и цитрат-гель синтез.

Для получения высокооднородных солевых смесей используется метод *совместного соосаждения* компонентов из раствора легкорастворимых солей в форме нерастворимых или малорастворимых гидроксидов, карбонатов и оксалатов [2]. Для каждой комбинации осаждаемых элементов должны быть подобраны осадитель, его концентрация, *pH*, температурные условия. В результате смешивания растворов солей осажденные осадки, а также материал, полученный в результате синтеза, имеют высокую степень гомогенности [90-92] .

*Метод распылительной сушки (пиролиза аэрозолей)*, основанный на распылении исходного раствора в потоке горячего газа, позволяет получить мелкодисперсный солевой раствор с большой однородностью [93]. В работе [94] с помощью данного метода был успешно получен литиевый феррит $LiFe_5O_8$ с размером частиц ~80 нм с использованием водного раствора нитратов лития и железа.

Также мелкодисперсные и высокогомогенные прекурсоры можно получить с помощью *криогенной технологии*, основанной на методе сублимационной сушки [95]. С помощью данного метода можно получить ферриты, трудно синтезируемые другими способами.

Распространенным методом получения ферритов является *золь – гель метод,* при котором исходный гомогенный жидкий раствор превращается в аморфный гель [30, 96]. Он

полезен при получении гомогенных керамических материалов с малым количеством легирующей добавки. В некоторых работах с помощью данного метода были успешно синтезированы чистые литиевые ферриты [97] с использованием прекурсоров $LiNO_3$ и $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$, а также литий-цинковые [98, 99], литий-марганцевые [100, 101] ферриты и другие литий-замещенные ферриты более сложных составов [102-106]. Разновидностью этого метода является цитрат-гель синтез, при котором в качестве прекурсоров используются $LiNO_3$, $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ и лимонная кислота [22, 28, 107-111]. Для получения литиевых ферритов с помощью вышеуказанных методов требуется отжиг порошка при температурах (900–1050) °C, при которых размер частиц неуклонно растет.

Вместе с тем, существенными недостатками химических методов являются высокая стоимость реактивов, сложность используемого оборудования, а также с экологической точки зрения большое количество грязных отходов. А также во многих случаях для получения ферритов однофазного состава требуется повторный обжиг при высокой температуре, что может привести к нарушению стехиометрии феррита и увеличению размера частиц. Несмотря на вышеперечисленные недостатки в настоящее время методы химической гомогенизации активно применяются при синтезе мелкодисперсных порошков литиевых и литий-замещенных ферритов.

### 1.4.3 Активационные методы получения ферритов

К методам получения ферритов, применяемых для активации реагентов непосредственно в ходе осуществления синтеза, относятся *самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), микроволновая* и *механохимическая* обработки.

*СВС* способ, разработанный впервые А.Г. Мержановым и др. [112], позволяет ускорить реакцию синтеза в режиме горения и получить плотные ферриты, минуя стадию приготовления порошков. В основе процесса заложены сильные экзотермические реакции, при которых выделяющаяся теплота идет на разогрев реакционной зоны и спекание продуктов реакции. Характерной особенностью *СВС* синтеза является отсутствие побочных продуктов, что позволяет получить ферриты высокого качества при полном превращении реагирующих веществ [113-116].

В работах [35, 117, 118] *микроволновая обработка* с частотой 2.45 ГГц была применена для синтеза LiMn ферритов, а также для спекания LiZnMn, LiZnTiMg ферритов, для которых наблюдалось улучшение некоторых структурных (плотность, распределение зерен по размерам), магнитных и диэлектрических характеристик. Несмотря на ряд преимуществ микроволновой обработки, включающей быстрый нагрев исследуемого материала (несколько

минут) [119], существующие недостатки, такие как зависимость поглощающих характеристик вещества от его электрических и теплофизических свойств, меняющихся в процессе обработки, сильно ограничивают широкое использование данного метода получения ферритов.

*Механическая* или *механохимическая* обработки на сегодняшний день являются распространенными методами получения ферритов, которые отличаются между собой тем, что в первом случае происходит механическая активация исходных реагентов за счет формирования поля напряжений, активируя дальнейшие твердофазные взаимодействия между реагентами, а во втором наряду с механическим воздействием одновременно может происходить химическая реакция между реагентами с образованием ферритовой фазы. Для обоих типов обработки используются шаровые планетарные мельницы различных типов, способные измельчать, осуществлять перемешивание компонентов реакционной смеси на атомарном уровне, а также вносить различного рода дефектность в обрабатываемые смеси, ускоряя массоперенос и активируя химическое взаимодействие между реагентами.

## 1.5 Механическая активация материалов

### 1.5.1 Механизмы дефектообразования при механическом измельчении в планетарных мельницах

Большинство обзорных статей по истории механохимии относится к концу 19-го века. В первую очередь стоит выделить экспериментальные работы Кэрри-Ли [120,121] и учебник Ф.В. Оствальда [122], в котором впервые было введено понятие «механохимия».

В публикации Г. Хайнике [123] впервые было указано, что механическая энергия инициирует химические реакции и при этом локальный нагрев не является единственным возможным механизмом инициирования химических реакций механическими воздействиями. Обзор по механической активации химических процессов преимущественно в планетарных мельницах был отражен в монографии Е.Г. Аввакумова [124].

П.Ю. Бутягин [125] рассмотрел механическую активацию как увеличение реакционной способности, вызванное стабильными изменениями в структуре. Он предложил три основных эффекта механической активации в твердых телах: структурное разупорядочение, структурная релаксация и структурная подвижность.

Значительный вклад в исследования по механохимии внесла научная школа Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск). В работах В.В. Болдырева [126] рассмотрены различные типы химических превращений, включая твердофазные реакции, при механической обработке и исследовано влияние гидростатического давления и давления, сопровождающееся сдвигом, на физико-

химические свойства твердых веществ. В.В. Зырянов описал основные представления о пороговом механизме сверхбыстрого механохимического синтеза в оксидных системах [127]. На протяжении нескольких лет в работах Н.В. Косовой и др. приведены результаты исследований по получению катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с помощью механической активации в высокоэнергетических планетарных активаторах [128-130].

Результаты исследований по механохимической обработке материалов приводятся в многочисленных публикациях. В настоящее время это неотъемлемая часть повестки дня любого Международного конгресса по механической обработке.

Термины, использующиеся в механохимии, такие как, механическая активация, механохимическая обработка, механическое легирование и механическое измельчение, в большинстве своих случаев обозначают следующее [131]:

- механическая активация – использование механической энергии для усиления реакции при последующей обработке;
- механохимия – использование механической энергии, чтобы вызвать реакцию, пока энергия вводится в систему;
- механическое измельчение – измельчение чистого металла или соединения, которое находится в состоянии термодинамического равновесия в начале процесса измельчения;
- механическое легирование – использование механической энергии для образования твердого раствора (или дисперсии) элементов (или соединений) во время ввода энергии. Данный термин относятся, в частности, к образованию сплавов из элементов во время обработки в шаровой мельнице.

В случае тонкого измельчения, которое является промежуточным звеном между грубым измельчением и механической активацией, предел измельчения определяется переходом из пластичного в хрупкое состояние, если релаксация механической энергии в зернах поликристалла имеет ту же природу, что и в частицах порошка. Однако при описании предела измельчения следует учитывать свойства материала и интенсивность измельчения, которая зависит от конструкции мельницы и режима работы (132, 133).

Основной целью использования механической активации является формирование в материале структурных изменений, а не уменьшение размера частиц, хотя уменьшение размера также имеет место. В общем случае изменение процесса измельчения от разрушения к пластической деформации вызывает структурные искажения (134, 135). Эти структурные изменения определяют реакционную способность активированных материалов.

В результате механической обработки основной материал активируется благодаря увеличению удельной поверхностной энергии и энергии упругой деформации. Свободная энергия может рассеиваться различными путями энергетических переходов вследствие различных релаксационных процессов, таких как нагревание, образование новой поверхности, агрегация, адсорбция, дефекты и химические реакции. Активация поверхности может быть ослаблена за счет агломерации или адсорбции газообразных частиц окружающей среды и влаги. В то время как объемная активация может быть ослаблена путем разрушения хрупкого материала или перестройки кристаллической решетки путем полиморфного превращения, механического легирования, механохимического разложения или синтеза (нового химического соединения). Энергия упругой деформации преобразуется в упругую энергию дефектов решетки, таких как точечные дефекты (вакансии), линейные дефекты (дислокации), плоские дефекты (дефекты упаковки или поверхности раздела субкристаллитов) и объемные дефекты (структурное разупорядочение). Протекание и кинетика этих процессов во многом зависит от структурной природы материала и от процесса диссипации [136].

Теоретический расчет подводимой энергии при механической активации с целью прогнозирования формирования определенного типа структурных изменений связан с определенными трудностями. Однако Х. Хеегн в своей работе [137] указал факторы, влияющие на эффективность механического воздействия в различных мельницах. При этом приводятся формулы для вычисления подводимой энергии, включая случай активации в планетарных мельницах:

$$E_{\text{п}} = \frac{m_{\text{ш}}}{m_{\text{м}}} a_{\text{т}} n D_{\text{ш}} t_{\text{МА}}, \tag{1.5}$$

где $E_{\text{п}}$ – энергия нагрузки в пересчете на массу измельчаемого материала (Дж/кг); $m_{\text{ш}}$ и $m_{\text{м}}$ – соответственно масса шаров и масса материала (кг); $a_{\text{т}}$ – теоретическое ускорение мелющего тела (м/с$^2$); $n$ – число оборотов (1/с); $D_{\text{ш}}$ – диаметр мелющего тела (м); $t_{\text{МА}}$ – время механической активации (с). Зная характеристики мельницы можно оценить подводимую энергию к измельчаемому материалу в зависимости от времени обработки.

Следует отметить, что кинетика процесса активации или общая скорость процесса активации зависит от кинетики процесса измельчения [133].

Из-за импульсного характера механического воздействия на материалы возникновение напряжений и их последующая релаксация происходят только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Поэтому при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Однако, механическое воздействие является также локальным, то есть происходит

лишь в местах возникновения и релаксации поля напряжений, а не по всей массе твердого вещества.

Поэтому, основными задачами исследований по механохимии являются: определение размеров области, в которой возникает поле напряжений при механической обработке, а также временного интервала, в течение которого поле напряжения существует; определение каналов, по которым может релаксировать поле напряжений и связанных с этим физико-химических последствий.

### 1.5.2 Использование механической активации для получения ферритов

Твердофазные процессы в ферритах, инициируемые механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований на протяжении последних 30 лет [138-141]. Причиной этому послужило, по-видимому, высокая перспективность использования механической обработки при производстве ферритовых материалов, направленного на создание более экономически выгодного технологического процесса.

С помощью механического воздействия были успешно получены ферриты на основе шпинели $MFe_2O_4$ ($M=Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mg^{2+}$) [142-149], ферриты с гексагональной структурой $Ba(M)_{2x}Fe_{12-2x}O_{19}$ ($M=Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Sn^{2+}$) [150], гранаты $Y_3Fe_5O_{12}$ [151, 152] и др.

Основная часть исследований по механической активации ферритов выполнена с использованием шаровых мельниц планетарного типа с вертикальной осью вращения, например, «FRITSCH», «RETSCH» немецкого производства или «SPEX» американского производства. Среди отечественных производителей широко используется активатор планетарного типа АГО-2. Данные мельницы характеризуются главными параметрами, включающие частоты вращения барабанов вокруг своих осей и диска, определяющие режим работы мельницы (истирающий или ударный), задаваемый центробежным фактором ($g$). При этом обычно используются шары из стали, карбида вольфрама или циркониевой керамики. Физико-химические изменения в обрабатываемом материале также зависят от диаметра применяемых шаров и от весового соотношения шаров и материала.

Кинетика реакции образования литиевых ферритов зависит как от структурных и механических свойств самих исходных реагентов, так и от условий проведения механической активации. В некоторых исследованиях было показано [153-158], что использование в качестве исходных реагентов карбоната лития $Li_2CO_3$ с ионной структурой и оксида железа не приводит к формированию литиевых ферритов во время механического воздействия в планетарных мельницах, а приводит лишь к хрупкому измельчению обоих компонентов. Образование

ферритовой фазы наблюдается лишь при последующем нагреве в печи (таблица 1.4) при температурах не ниже 700 °С.

Таблица 1.4 – Экспериментальные данные по режимам механической активации и последующего синтеза литиевых ферритов

| Исходная смесь (феррит) | Тип активатора/материал шаров/весовое соотношение порошок–шары/ среда измельчения | Используемая частота вращения барабана, об/мин | Время МА, час | Режимы синтеза | Источник |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$Fe_2O_3$+$Li_2CO_3$ ($LiFeO_2$) | Retsch PM400 /сталь/1:20/ сухое измельчение | 200 | 40 | 700 °С | [153] |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$+$Li_2CO_3$ +ZnO ($(Li_{0.5x}Fe_{0.5x}Zn_{1-x})Fe_2O_4$) | Spex 8000/сталь/1:10/ сухое измельчение | – | 5 | 1000 °С, 3 ч | [155] |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$+$Li_2CO_3$ +$TiO_2$ ($Li_{0.65}Fe_{2.05}Ti_{0.3}O_4$) | Retsch PM400 /сталь/1:20/ сухое измельчение | 200 | 190 | 700 °С, 12 ч | [156] |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$+$Li_2CO_3$ +$SiO_2$ ($Li_{0.5+0.5x}Si_xFe_{2.5-1.5x}O_4$) | Fritsch Pulverisette 6/–/– | 100 | 20 | 1000 °С, 2 ч | [157] |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$+$Li_2CO_3$ +ZnO +$TiO_2$ ($Li_{0.4}Ti_{0.2}Zn_{0.4}Fe_2O_4$) | Планетарная мельница/сталь/1:20/ | 450 | 40 | 650 °С, 3 ч | [159] |

При этом во всех исследованиях по механической активации применялась относительно невысокая скорость вращения барабанов (100–450) об/мин и длительное время воздействия от 5 [155] до 40 часов [153,159] и даже 190 часов [156]. В то время как современные модификации активаторов характеризуются более высокими скоростями до 2500 об/мин, однако в литературе встречается очень ограниченное количество публикаций с применением таких мельниц.

Как показано в работах [158, 160], гидроксиды, например, LiOH и FeOOH, являются более реакционноспособными во время механического воздействия вследствие участия гидроксидных групп в процессах переноса протонов и электронов и образовании новых связей. Так в работе [161] было показано, что с помощью данных реагентов методом гидротермального измельчения можно получить литиевый феррит $\beta$–$LiFe_5O_8$ с размерами частиц (100–120) нм при температуре 170 °С за 2 часа.

Механическая активация синтезированных ферритов со структурой шпинели является достаточно сложным процессом, в результате которого плотноупакованная кислородная подрешетка шпинели сохраняется. Во время механического воздействия основные изменения наблюдаются в катионной подрешетке, где происходит перераспределение между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями двух и трех валентных катионов [162], приводящее к существенным изменениям физико-химических свойств ферритов [126]. Однако, при нагревании до температуры (500–600) °С катионы шпинели возвращаются в свои нормальные позиции, а к ферритам возвращаются их обычные свойства.

### 1.6 Действие радиационно-термического нагрева на протекание твердофазных взаимодействий в оксидных и ферритовых материалах

Твердофазные реакции, контролируемые диффузионными процессами, лежат в основе многих технологий, включая получение ферритов. Известно, что лимитирующей стадией таких реакций является диффузионный массоперенос реагентов через слой продукта реакции и преодоление активационных барьеров, разделяющих фазы гетерогенных систем. Поэтому такие твердофазные взаимодействия относятся к одним из самых медленных. На первый взгляд с помощью обычного повышения температуры можно было бы ускорить твердофазные реакции. Однако данное воздействие ограничено термической стабильностью ферритовых материалов. В связи с этим, разработка нетрадиционных способов повышения эффективности твердофазных реакций остается актуальной.

Перспективность направлений, связанных с нагревом материалов с помощью потоков ионизирующих излучений, была показана в 80-х прошлого столетия. Научные результаты, полученные в работах [163, 164], показали, что одним из эффективных способов интенсификации твердофазных реакций в материалах является радиационно-термический (РТ) нагрев ферритовых образцов с помощью высокоэнергетических электронных пучков с энергиями, как правило, выше 1 МэВ (при использовании более низких энергий будет происходить поверхностный разогрев материала).

Этому послужила разработка сравнительно небольших, но мощных (до 400 кВт) электронных ускорителей, обеспечивающих энергию электронов до 5 МэВ, например, серии ИЛУ и ЭЛВ, которые производятся с 1971 года Институтом ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [166-169]. Такие ускорители и другие подобные модификации с диапазоном энергий электронов от 1 до 5 МэВ, например, Динамитрон производства IBA (Бельгия) [170, 171] или промышленные ускорители электронов Научно-исследовательского института электрофизического оборудования им. Ефремова, (г. Санкт-Петербург) [172] имеют удобные

геометрические параметры и широкую возможность регулировки режима облучения, позволяющие нагревать исследуемые объекты до любой заданной температуры без каких-либо дополнительных источников тепла [173, 174]. Следует отметить, что при использовании энергии электронов до 5 МэВ электронный ускоритель не создаёт наведенной радиоактивности.

Исследования по влиянию мощного электронного облучения были осуществлены для ряда неорганических систем, высокотемпературные взаимодействия в которых (фазообразование, спекание) являются определяющими в технологических процессах их получения.

Группа ученых Института химии твердого тела Сибирского отделения РАН в своих работах [175, 176], выполненных в 90-х годах, установили, что в РТ условиях скорость твердофазных реакций образования соединений состава $Me_1Me_2O_4$ ($Me_1$=Pb, Sr; $Me_2$=Mo, W) выше в (2–4) раза (таблица 1.5) по сравнению с термическим нагревом. Также было показано, что с ростом температуры синтеза эффект воздействия ионизирующего излучения на скорость твердофазных взаимодействий уменьшается и практически не сказывается при (900–1000) °С в зависимости от системы. Подобные результаты авторы получили и для других систем (таблица 1.6), где наблюдалось снижение температур синтеза в пределах (100–200) °С.

Таблица 1.5 – Экспериментальные данные по энергии активации синтеза соединений МеЭО4 в РТ и термических условиях [175]

| Реакция | Продукт реакции | Энергия активации, кДж/моль | |
|---|---|---|---|
| | | РТ синтез | Т синтез |
| $Pb_2WO_5 + WO_3$ | $PbWO_4$ | 40 | 176 |
| $Pb_2MoO_5 + MoO_3$ | $PbMoO_4$ | 58 | 151 |
| $SrCO_3 + MoO_3$ | $SrMoO_4$ | 42 | 243 |
| $SrCO_3 + WO_3$ | $SrWO_4$ | 134 | 335 |

Останавливаясь на имеющихся экспериментальных результатах, также можно отметить, что синтез гексаферритов стронция и бария осуществляется за время в сотни раз меньшее по сравнению с существующей технологией. Причем последовательность и механизм фазовых превращений не изменяются. По мнению авторов, интенсивность синтеза в этих системах связывается со снятием диффузионных сопротивлений и переводом процесса в кинетический режим [177].

Таблица 1.6 – Экспериментальные данные по синтезу ряда продуктов, в которых был зафиксирован РТ эффект [165,175]

| Реакция | Продукт реакции |
|---|---|
| $Na_2CO_3+Fe_2O_3$ | $2NaFeO_2$ |
| $Na_2CO_3+Al_2O_3$ | $NaAlO_2$ |
| $CaO+NaAlSiO_4$ | $Ca_2SiO_4$, $NaAlO_2$ |
| $CaO+Fe_2O_3$ | $CaFe_{12}O_{19}$ |
| $BaO+Fe_2O_3$ | $BaFe_{12}O_{19}$ |
| $SrO+Fe_2O_3$ | $SrFe_{12}O_{19}$ |
| $Li_2CO_3+Fe_2O_3$ | $LiFe_5O_8$ |
| $BaO+TiO_2$ | $BaTiO_3$ |
| $MgO+Fe_2O_3$ | $MgFe_2O_4$ |
| $NiO+Fe_2O_3$ | $NiFe_2O_4$ |
| $MnO+Fe_2O_3$ | $MnFe_2O_4$ |

Примерно в это же время и позднее совместными усилиями ИХТТ СО РАН, ИЯФ СО РАН и Томским политехническим институтом были получены интересные результаты при изучении воздействия пучка электронов на процессы спекания различных керамик, магнитных, сверхпроводящих и полупроводниковых материалов [178-182]. Выборочно стоит отметить работы по изучению воздействия облучения на спекание литий-титан-цинковых ферритов. Являясь магнитомягким материалом литий-титановые ферриты очень чувствительны к структурным и фазовым несовершенствам. Поэтому изделия, изготовленные по традиционной керамической технологии, имеют большой процент брака. В значительной степени этому способствует высокая летучесть некоторых компонент материала (цинк, литий). Было показано, что, применяя РТ нагрев с помощью электронного пучка, ускоряется не только уплотнение ферритов при их спекании, но и повышается фазовая гомогенность ферритовой керамики. Как следствие наблюдается улучшение характеристик ферритов, изготовленных радиационно-термическим методом, по сравнению с традиционным термическим (таблица 1.7).

К настоящему времени нагрев с помощью электронных пучков был успешно использован при синтезе и спекании ферритов других составов, результаты исследований которых приведен ниже.

Таблица 1.7 – Экспериментальные данные характеристик литиевого феррита марки 3СЧ-18, изготовленного термическим и РТ методами [179]

| Метод получения | $T_c$, °С | $B_m$, Тл | $B_r$, Тл | $H_c$, А/м | $H_т$, кг/мм$^2$ | $\sigma_{изг}$, кг/см$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Т | 265 | 0.155 | 0.140 | 200 | 780 | 0.3 |
| РТ | 270 | 0.180 | 0.168 | 170 | 1020 | 0.5 |

Примечание: $B_m$ и $B_r$ – максимальная магнитная индукция при заданной напряженности магнитного поля и остаточная индукция (параметры петли гистерезиса), $H_c$ – коэрцитивная сила, $H_т$ – микротвердость, $\sigma_{изг}$ – механическая прочность на изгиб

В работе новосибирских ученых на примере ферритовых перовскитоподобных материалов было показано [183], что в условиях нагрева интенсивным пучком электронов с энергией 2.4 МэВ наблюдается ускорение реакции синтеза феррита стронция при температурах выше 850°С. Также было показано, что кинетика химических реакций в радиационно-термическом и термическом синтезе ферритов стронция происходит разными путями, с образованием различных наборов промежуточных фаз. Эти же авторы в работе [184] установили, что при спекании никель-цинкового феррита состава $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ наблюдается значительное увеличение скорости реакции и усадки продукта, а также однородности по размеру зерна спеченного феррита.

Перспективность РТ метода была показана в работе ученых Томского государственного университета на примере получения гексагональных ферритов состава $BaCo_{0.7}Zn_{1.3}Fe_{16}O_{27}$ методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в сочетании с механохимической обработкой и радиационно-термическим нагревом пучком электронов с энергией 2.4 МэВ [185]. Результаты исследований показали улучшение структурных и магнитных параметров полученными таким образом гексаферритов.

В работах Технологического университета «МИСиС» (г. Москва) [186-191] была показа эффективность спекания в условиях нагрева быстрыми электронами с энергией (4–6) МэВ никель-цинковых, марганец-цинковых, магний-цинковых ферритов со шпинельной структурой, а также ферритов с гексагональной структурой, которая заключалась в увеличении магнитной проницаемости и улучшении радиопоглощающих свойств изготовленных феррошпинелей и улучшении магнитных параметров гексагональных ферритов.

Однако опубликованные работы, направленные на изучение твердофазных взаимодействий в ферритовых системах немногочисленны. Вначале считалось, что излучение высокой энергии при повышенных температурах не должно оказывать существенного воздействия на твердофазные процессы ввиду того, что создаваемые в структуре дефекты должны при этих температурах быстро отжигаться и тем самым нейтрализовать действие

излучения. Этот взгляд объяснялся отсутствием в теоретической литературе сведений о взаимодействии ионизирующего излучения с веществом при высоких температурах и методическими трудностями экспериментальных исследований. Со временем в исследованиях стало проявляться понимание процессов, происходящих в некоторых системах под действием интенсивного потока излучения высокой энергии, и вырабатываться теоретические их концепции, зависящие от характера системы, температуры и мощности дозы [192-196].

По одной из них [197-199], в условиях высокоинтенсивного облучения можно ожидать ускорения диффузионных процессов в результате увеличения концентрации дефектов по Френкелю кристаллической решетки. Данный механизм достаточно широко используется при объяснении экспериментальных данных, однако при повышении температуры вклад радиационно-стимулированной диффузии по таким дефектам будет сильно снижаться вследствие их интенсивного отжига.

Другие модели, основанные на ионизационном [200, 201] или рекомбинационном [202] механизмах, также объясняют эффекты при невысоких температурах.

Среди авторов [203-205] высказывались предположения о стимулируемой излучением перезарядкой диффундирующих ионов при РТ синтезе, приводящей в некоторых случаях к увеличению их коэффициентов диффузии.

Концепция «радиационной тряски», показанная Инденбомом [206], состоит в том, что радиационные дефекты (включая дефекты по Френкелю) создают в кристалле волны упругих напряжений, которые вызывают в материале практически безактивационную миграцию диффундирующих частиц. В работах [207, 208] показано, что данная модель работает, как при низких, так и при высоких температурах.

Другая концепция, показанная в [207], исходит из того, что в объеме вещества при его интенсивном облучении генерируется большое число возбужденных электронных состояний. В отсутствие процессов автолокализации они могут мигрировать, а их термическая релаксация будет происходить на стоках, в качестве которых выступают поверхности раздела фаз, границы зерен, точечные и пространственные дефекты кристаллической структуры. Это может приводить к локальному перегреву, достигающему (200–500) °С по сравнению со средней температурой образца, и как следствие, резкой активации диффузионных процессов.

Авторы работ [207, 209, 210] показали, что поверхностно-рекомбинационный механизм, основанный на более высоком темпе безизлучательной электронно-дырочной и экситонной рекомбинации в областях структурных нарушений (фазовые границы, границы зерен и др.), вызывает высокотемпературный ($T \geq 500$ °С) радиационно-стимулированный массоперенос в ионных структурах вследствие градиента полей.

Конечно, для каждой конкретной системы те или иные механизмы могут либо быть существенными, либо не играть роли.

Опубликованные результаты экспериментальных исследований свидетельствует о перспективности использования высокоэнергетических электронных пучков в производстве ферритов различного функционального назначения. Из изложенного видно, что радиационно-термическое воздействие не только обеспечивает увеличение скорости протекания твердофазных реакций, но и, в силу специфики взаимодействия и поглощения энергии электронного пучка в твердом теле, обладает присущими только этому способу особенностями воздействия на дефектное состояние материала. В результате появляется возможность в позитивном плане управлять его структурно-чувствительными свойствами.

## 1.7 Твердофазные процессы

### 1.7.1 Кинетические модели твердофазных взаимодействий

Особенность твердофазных взаимодействий заключается в появлении на поверхности раздела фаз реакционной зоны, толщина которой зависит от природы и условий проведения исследуемой реакции. Расширению реакционной зоны способствует взаимное растворение реагентов. Операция механического смешения реагентов приводит к значительному увеличению протяженности реакционной зоны [211].

На практике протекание твердофазных реакций представляет собой сложный процесс, состоящий из элементарных стадий, соотношение между которыми различно в зависимости от условия проведения реакции. Самая медленная стадия лимитирует процесс твердофазного взаимодействия по сравнению с остальными стадиями, которые протекают быстро в равновесных или квазиравновесных условиях [212].

Исследование кинетических закономерностей твердофазных взаимодействий при образовании ферритов обычно включает в себя следующие этапы [4]: построение экспериментальных зависимостей скорости превращения (например, с помощью термогравиметрического или рентгенофазового анализов), зависящие от условий протекания реакции; математическое моделирование полученных зависимостей; определение кинетических параметров твердофазных взаимодействий и их анализ в соответствии с природой происходящих процессов.

Экспериментальные кинетические зависимости обычно исследуют в неизотермических или изотермических (стационарных) условиях. Во втором случае реакционную смесь быстро нагревают до необходимой температуры, по возможности сократив неизотермическую стадию нагрева. Однако, вследствие того, что процесс твердофазного взаимодействия начинается

раньше достижения температуры изотермической выдержки, нужно вводить в кинетические уравнения поправки на неизотермичность.

Исследование кинетических зависимостей, полученных при неизотермическом нагреве, сопровождается интегрированием уравнения по температуре и времени. При изотермическом нагреве рассматривают кинетическую кривую $\alpha=f(\tau)$, которая часто выражается уравнением типа $\alpha=k\tau^n$, где $n$ может изменяться в широких пределах.

Аппроксимация кинетических зависимостей может осуществляться двумя способами: формальным с целью нахождения кинетических параметров из уравнения, которое наилучшим образом описывает эксперимент; математической обработки с помощью уравнения, основанного на физической модели твердофазного взаимодействия, параметры которого можно связать с природой происходящих процессов.

Формальное кинетическое уравнение скорости превращения основано на применение закона действующих масс и записывается в виде [4]:

$$-\frac{d(1-\alpha)}{d\tau}=\frac{d\alpha}{d\tau}=k(1-\alpha)^n, \qquad (1.6)$$

где $\alpha$ – степень превращения; $k$ – константа скорости; $n$ – порядок реакции.

Интегрирование уравнения (1.6) получаем следующее уравнение:

$$\frac{1}{1-n}[1-(1-\alpha)^{1-n}]=k\tau. \qquad (1.7)$$

Аппроксимируя кинетические зависимости $\alpha=f(\tau)$ уравнением (1.7) определяют значение $n$ при постоянном $k$.

Физические модели твердофазных взаимодействий делятся на три группы в зависимости от природы лимитирующей стадии процесса, которая определяется: 1) объемной диффузией реагентов через слой продукта реакции; 2) взаимодействием реагентов на границе раздела фаз; 3) образованием и ростом зародышей новой фазы, которая является продуктом реакции.

Твердофазные взаимодействия при образовании ферритов имеют диффузионную природу. Поэтому ниже рассмотрим наиболее широко применяемые диффузионные модели.

*Модель Яндера,* основанная на описании кинетики процессов в порошках [213], рассматривает схему твердофазного взаимодействия, показанную на рисунке 1.3.

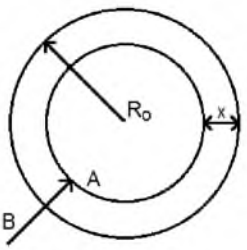



Рисунок 1.3 – Схема твердофазного взаимодействия по модели Яндера: $x$ – толщина слоя продукта; $R_0$ – начальный радиус реагента А

Данная модель основывается на следующих предположениях:

– исходный порошок состоит из сферических частиц компонентов *A* и *B*, при этом $R_A/R_B$ достаточно велико и содержание реагента *B* намного превышает содержание *A*;

– на начальной стадии происходит быстрое образование непрерывного слоя продукта в приповерхностной зоне частиц *A* вследствие поверхностной диффузии реагента *B*, дальнейшее взаимодействие между реагентами будет лимитироваться объемной диффузией реагента *B* через слой продукта к реагенту *A*;

– объем прореагировавшего материала равен объему продукта реакции, который в свою очередь не образует твердых растворов с исходными реагентами;

– коэффициенты диффузии частиц со временем не изменяются, а толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону:

$$x = R_0[1 - \sqrt[3]{1-\alpha}], \tag{1.8}$$

которое получается комбинированием уравнений, основанных на вычислении объема непрореагировавшего к моменту времени τ реагента *A*:

$$V = \frac{4\pi}{3}(R_0 - x)^3 \text{ и } V = \frac{4\pi}{3}R_0^3(1-\alpha). \tag{1.9}$$

Уравнение (1.8) в совокупности с полученным и неоднократно подтвержденным экспериментально теоретическим выражением К. Вагнера [214]

$$x^2 = 2kD\tau = k_p\tau\,, \tag{1.10}$$

где $k_p$ – константа скорости параболического роста продукта реакции, дает известное уравнение Яндера, которое выглядит следующим образом:

$$(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 = k\tau. \tag{1.11}$$

Результаты экспериментальных исследований показали, что уравнение Яндера хорошо описывает твердофазные реакции при малых степенях превращения, когда $\alpha \leq (0.2–0.4)$.

Другие диффузионные модели основываются на измененной модели Яндера вследствие внесения в неё тех или иных предположений. Одной из таких моделей является модель *Гинстлинга–Броунштейна* (рисунок 1.4), в которой учтена поправка на сферичность симметрии системы [215]. В соответствии с данной моделью скорость роста толщины слоя продукта реакции выражается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{kR_0}{x(R_0 - x)} \tag{1.12}$$

Интегрирование уравнения (1.10) приводит к известному уравнению Гинстлинга–Броунштейна, которое выглядит следующим образом:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k\tau \tag{1.13}$$

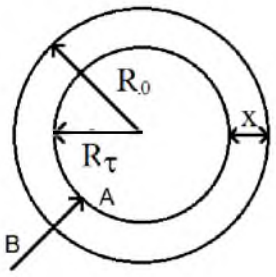



Рисунок 1.4 – Схема твердофазного взаимодействия по модели Гинстлинга-Броунштейна: $x$ – толщина слоя продукта; $R_0$ и $R_\tau$ – соответственно радиус реагента $A$ в начальный момент времени и в момент времени $\tau$

Существуют и другие кинетические модели, известные в литературе как *Журавлева-Лесохина-Темпельмана*, учитывающая изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции, или *Картера-Валенси* [216], учитывающая различие эквивалентных объемов продукта реакции и исходного реагента. Во втором случае уравнение в математических расчетах используется редко вследствие трудности определения параметра, характеризующего поправку.

Все рассмотренные выше кинетические модели основаны на предположении о присутствии локальных термодинамических равновесий в любой точке реакционной зоны, то есть в ситуации, когда концентрация неравновесных дефектов пренебрежимо мала. Однако на практике реагенты, использующиеся при производстве ферритов, имеют высокую концентрацию неравновесных дефектов, обусловленных химической или механической предысторией, которые увеличивают реактивность исходных порошков. Последующий термический нагрев будет способствовать отжигу таких дефектов со временем изотермической выдержки. К известным кинетическим моделям, которые учитывают наличие неравновесных дефектов, относятся уравнения Таммана [217], Крёгера-Циглера [218], Гинстлинга–Броунштейна и Картера-Валенси, модифицированные Хальбертом [219].

Выше были рассмотрены случаи, когда лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является диффузия через слой продукта. В случае, когда такая диффузия будет протекать настолько быстро, что компоненты $A$ и $B$ не успевают взаимодействовать друг с другом, то лимитирующей стадией будет реакция на границе раздела фаз. В этом случае установленные кинетические уравнения основываются на предположениях, включающих контролируемую скорость реакции на границе раздела фаз, пропорциональность скорости реакции и поверхности непрореагировавшего реагента, а также практически мгновенное образование зародышей, приводящее к непрерывному слою продукта на поверхности частиц.

В этом случае используется уравнение сжимающейся сферы (компонент *A* состоит из частиц сферичной формы одинакового размера, диаметр которых уменьшается в результате реакции)

$$1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = k\tau \quad (1.14)$$

или уравнение сжимающегося цилиндра (компонент *A* имеет форму диска или цилиндра)

$$1 - \sqrt{1-\alpha} = k\tau. \quad (1.15)$$

В случае если лимитирующей стадией реакции является образование зародышей новой фазы на активных центрах, таких как точечные или поверхностные дефекты, дислокации или кластеры, то при описании твердофазных взаимодействий используются модели зародышеобразования, среди которых широко используется уравнение *Авраами-Колмогорова-Ерофеева*

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (1.16)$$

Таким образом, обработка кинетических зависимостей заключается в подборе уравнения, наиболее корректно описывающего твердофазный процесс. Кинетические параметры, определенные в результате математического расчета, будут иметь определенный физический смысл, характеризующий механизм твердофазного взаимодействия.

### 1.7.2 Особенности твердофазных превращений в литиевых ферритовых системах

В основе твердофазного взаимодействия в ферритах литиевой группы лежит взаимодействие карбоната лития $Li_2CO_3$ с оксидом железа $Fe_2O_3$ при нагреве реакционной смеси исходных реагентов. В работах [220, 221] было показано, что при таком взаимодействии первоначальным продуктом реакции при невысоких температурах является литиевый феррит $LiFeO_2$ независимо от соотношения исходных компонентов. При исходном соотношении $Li_2CO_3$ с $Fe_2O_3$ 1:5 при дальнейшем увеличении температуры и продолжительности синтеза продуктом реакции является литиевая феррошпинель $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ ($LiFe_5O_8$).

В работе [222] было показано, что с помощью количественных измерений выделения $CO_2$ при протекании реакции $Li_2CO_3+Fe_2O_3=2LiFeO_2+CO_2$ можно определить кинетические параметры твердофазного взаимодействия. Результаты показали, что реакция, лимитируемая диффузией ионов лития через слой синтезированного продукта – литиевого феррита, описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна с энергией активации 210 кДж/моль.

При изучении кинетических закономерностей получения феррита $LiFe_5O_8$ в работе [223] установили, что энергии активации одновременно протекающих процессов на дислокациях частиц оксида железа и за счет диффузионно-контролируемого роста продукта реакции, образовавшегося на первой стадии, соответственно равны 226 и 255 кДж/моль.

Исследования влияния химической (разный способ получения) и термической (предварительный обжиг дефектов) предыстории реагента $Fe_2O_3$ на его взаимодействие с $Li_2CO_3$ с целью получения литиевого феррита $LiFe_5O_8$ показали [224], что лимитирующие стадии реакции разные в зависимости от температуры. На начальных стадиях твердофазного взаимодействия (при 425 °С) лимитирующей стадией является взаимодействие реагентов на границе раздела фаз, что подтверждается удовлетворительной аппроксимацией полученных кинетических зависимостей уравнением (1.13). Однако при более высокой температуре 500 °С реакция в основном лимитируется диффузионными взаимодействиями. Также было зафиксировано формирование переходной фазы $LiFeO_2$ в области температур (450–525) °С.

Энергия активации твердофазного взаимодействия для образцов с различной термической предысторией $Fe_2O_3$ увеличивалась при повышении температуры его предварительного обжига с 104 до 137 кДж/моль. Вместе с тем энергия активации практически не зависит от химической предыстории $Fe_2O_3$.

Так как начальной стадией взаимодействия $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$ является разложение последнего, то представляет интерес работы [225-227], в которых было показано, что при нагреве чистого $Li_2CO_3$ температура начала его разложения равна 600 °С. Однако для его полного разложения требуется более высокая температура 1270 °С. Смешение карбоната лития с окислами металлов ускоряет процесс его разложения. В частности, в смеси с $Fe_2O_3$ ускорение разложения карбоната лития связывают с преимущественной диффузией катионов $Fe^{3+}$ в кристаллическую решетку $Li_2CO_3$.

### 1.8 Состояние вопроса и постановка задачи исследования

Исследованию свойств и получению ферритов различного функционального назначения, включая литиевые ферриты, уделялось широкое внимание на протяжении примерно последних 50 лет [228-237].

Анализ литературных источников показал, что на сегодняшний день в области материаловедения ферритов подробно исследованы их кристаллохимические свойства, получены закономерности изменения их электрических и магнитных свойств в зависимости от кристаллической структуры и химического состава.

Среди всего разнообразия ферритов со шпинельной структурой ферриты литиевой группы представляют особый интерес вследствие широкого спектра значений намагниченности (600–5000 Гс) и высоких значений температуры Кюри, например ~ 630 °С у чистого литиевого феррита. Литиевые ферриты также характеризуются высокими коэффициентами прямоугольности петли гистерезиса и малыми значениями коэрцитивной силы (≤ 2.4 Э).

Литий-замещенные ферриты, в которых ионы $Fe^{3+}$ замещены ионами цинка и/или титана, широко используются в микроволновой технике. Такие ферриты характеризуются низкими значениями диэлектрических потерь и высокой температурной стабильностью. Общие формулы для литий-цинкового и литий-титанового ферритов $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ соответственно. Литий-титановые ферриты обладают высоким электрическим сопротивлением, так как введение $Ti^{4+}$ в шпинель снижает вероятность образования ионов $Fe^{2+}$. Для увеличения намагниченности насыщения в литиевый феррит производят частичное замещение ионами $Zn^{2+}$. Однако при $x_{Zn} \geq 0.4$ намагниченность насыщения уменьшается.

Литий-замещенные ферриты в связи с удачным сочетанием их электромагнитных свойств активно взаимодействуют с электромагнитным излучением низкочастотного участка СВЧ диапазона, поэтому они широко применяются в различных устройствах современной СВЧ техники, например в качестве дискретных быстродействующих фазовращателей. Кроме того, замещенные цинком литиевые ферриты могут использоваться в качестве активной фазы композиционных изделий для радиопоглощающих покрытий [238]. Также рассматривается возможность применения литиевых ферритов в литий-ионных батареях в качестве катодного материала, а также в качестве сенсоров газовых датчиков [239].

Существует несколько способов получения ферритовых материалов, используемых в различных странах, среди которых следует выделить традиционную керамическую технологию, золь-гель технологию, микроволновый синтез, сонохимический и СВС. Выбор той или иной технологии зависит от требуемого размера и морфологии ферритовых частиц. Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и недостатки.

Широко применяемая керамическая технология, включающая синтез ферритовых порошков и последующее спекание ферритовой керамики при высоких температурах, относится к разряду многооперационных и энергозатратных технологий, не позволяет получить большой процент годной продукции.

Так как при получении сложных ферритов используется многокомпонентный состав исходного порошка, подбираемый в соответствии с химической формулой феррита, то вследствие формирования между ними первичных контактов синтез происходит через образование переходных продуктов твердофазного взаимодействия, включающих фазы моноферритов и твердых растворов окислов. Эти промежуточные продукты синтеза могут располагаться в разных частях объема порошковой смеси и иметь разную реакционную способность, вследствие чего эффективность дальнейших взаимодействий в системе резко снижается.

Поэтому синтез замещенных ферритов является более сложной процедурой по сравнению с синтезом моноферритов, так как для достижения гомогенных по фазовому составу образцов требуется включение неоднократных процедур помолов и перемешиваний с дальнейшими многочасовыми отжигами при более высоких температурах.

Однако повышение температуры для многих ферритовых систем чревато улетучиванием во время синтеза из смеси реагентов легколетучих компонентов, таких как литий, цинк, которые, испаряясь в соединении с кислородом, нарушают стехиометрический состав ферритов.

В ходе выполнения работ других авторов, включающих группы ученых Института химии твердого тела СО РАН, Института ядерной физики СО РАН, Технологического университета МИСиС и Томского политехнического университетов было показано, что воздействие, обусловленное нагревом пучками высокоэнергетических электронов с энергиями (1–4) МэВ, приводит к многократному увеличению скорости протекания твердофазных процессов в оксидных и простых ферритовых системах.

Опубликованные работы, внося существенный вклад в доказательство наличия эффекта радиационной интенсификации твердофазных реакций в нагреваемых электронным пучком смесях, оставляют практически открытым вопрос о характере твердофазных взаимодействий в многокомпонентных ферритах. В частности, не оценены скорости превращений в зависимости от условий радиационно-термической обработки, не определены кинетические параметры реакций и не дана их интерпретация в связи с природой происходящих процессов. Отсутствие таких данных затрудняет построение физической модели синтеза ферритов в условиях радиационно-термического нагрева, на основе которой можно было бы разработать технологию получения ферритов при электронно-пучковой обработке.

Определенные успехи в получении активных ферритовых порошков достигнуты путем их механической обработки в высокоэнергетических планетарных мельницах, которые, в зависимости от скорости вращения барабана, могут работать в, так называемых, «жестком» – до $60g$ и в «мягком» – до $15g$ режимах. С помощью такой обработки можно получить мелкодисперсные частицы, обладающие высокой дефектностью, и таким образом, имеющие высокую активность.

Предполагается, что быстрый разогрев материалов электронным пучком до относительно невысоких температур, меньших по сравнению с температурами, применяемыми в керамической технологии, позволит сохранить повышенную исходную дефектность активных микропорошинок, созданную при механической активации в планетарной мельнице. К тому же

электронный пучок создаст при этом дополнительное количество радиационных дефектов, повышающие эффективность протекания твердофазных процессов.

Таким образом, из физических соображений есть основание полагать, что комплексное высокоэнергетическое механическое воздействие и дальнейший разогрев порошковых смесей пучком электронов может привести к синергетическому эффекту и значительному повышению скорости твердофазовых процессов по сравнению с чисто термическим и электронно-пучковым нагревами.

Все это, являясь основными предпосылками для постановки настоящей работы, должно обеспечить новый уровень качества ферритовых материалов при одновременном сокращении длительности технологического процесса. Анализ литературных источников свидетельствует о том, что в указанном направлении глубокие исследования не проводились, поэтому научные результаты работы обладают мировой новизной.

Исходя из изложенного, основная цель настоящей работы заключается в исследовании эффектов твердофазных взаимодействий в ферритовых системах при комплексных высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях с целью разработки эффективных технологий получения функциональной керамики с заданными свойствами.

## Глава 2 Методика проведения экспериментов

### 2.1 Изготовление экспериментальных образцов

Объектами исследования являлись литиевые и литий-замещенные (литий-цинковые, литий-титановые, литий-титан-цинковые) феррошпинели составов: $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$, $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x_{Zn,Ti}$=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6), $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}O_4$.

В качестве исходных реагентов для получения литиевых и литий-замещенных ферритов служили карбонат лития $Li_2CO_3$ (марки ХЧ), оксид железа $Fe_2O_3$ (марки ЧДА), оксид цинка ZnO (марки ЧДА), оксид титана $TiO_2$ (ХЧ), оксид марганца MnO (ХЧ).

Соотношения исходных компонентов в реакционных смесях рассчитывались в соответствии с уравнениями исследуемых реакций:

$$Li_2CO_3+Fe_2O_3 \rightarrow 2LiFeO_2 + CO_2 \quad (2.1)$$

$$Li_2CO_3+5Fe_2O_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + CO_2 \quad (2.2)$$

$$Li_2CO_3+(5-x)(1-x)^{-1}Fe_2O_3+4x(1-x)^{-1}ZnO \rightarrow 4(1-x)^{-1}Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4+CO_2 \quad (2.3)$$

$$Li_2CO_3+(5-3x)(x+1)^{-1}Fe_2O_3+4x(x+1)^{-1}TiO_2 \rightarrow 4(x+1)^{-1}Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4+CO_2 \quad (2.4)$$

$$0.65Li_2CO_3+1.6Fe_2O_3+TiO_2+0.4ZnO+0.1MnO \rightarrow 2Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4+0.65CO_2 \quad (2.5)$$

Перед взвешиванием исходные порошки $Fe_2O_3$, $Li_2CO_3$, ZnO, $TiO_2$, MnO были высушены при температуре ~ 200 °С в течение 3 часов в сушильном шкафу на воздухе. Взвешивание порошков исходных реагентов проводилось с помощью аналитических весов Shimadzu AUW-D, точность которых ± 0,1 мг. Далее порошки в соотношениях, соответствующих получению феррита с определенным химическим составом, сухо смешивались в агатовой ступке с применением 10 кратного их протирания через сетку с ячейкой 80 мкм.

### 2.2 Механическая обработка порошков в шаровых мельницах

Основная часть экспериментальных исследований по механической обработке порошков была проведена с использованием шаровой мельницы АГО-2С планетарного типа производства ООО «Новиц» (Россия). При этом использовались стальные стаканы и шары. Соотношение веса обрабатываемого порошка и веса шаров составляло 1:10.

Устройство шаровой планетарной мельницы АГО-2С показано на рисунке 2.1а. Барабан 7 устанавливался в полости водила 6. Крышка 4 закрывалась и плотно закреплялась откидными болтами 10. Барабаны охлаждались водой, которая стекала в стойку 2 и затем отводилась в канализацию. От электродвигателя мощностью 1,5 кВт посредством шкивов и клиноременной передачи приводился во вращение вал 5. Барабаны под действием центробежных сил

прижимались к внутренней поверхности корпуса 3 и за счёт сил трения получали вращение относительно своей оси (относительное движение). Таким образом, активация материала происходит за счёт планетарного движения барабанов, складывающееся в виде переносного и относительного движения.

Частота вращения барабанов в переносном движении составляла 1290 или 2220 об/мин, что соответствует фактору энергонапряженности мельницы g20 и g60, и центробежному ускорению, развиваемому мелющими шарами 300 и 1000 м/с$^2$, соответственно (аббревиатура образцов МА1 и МА2).

Механическое измельчение смеси порошков проводилось в течение 5, 15, 30, 60 или 120 минут. Во избежание перегрева электродвигателя планетарной мельницы в течение рабочего времени осуществлялись перерывы с интервалом времени (10–15) минут. Вид шаровой планетарной мельницы АГО-2С представлен на рисунке 2.1б.

Механическое измельчение синтезированных ферритовых порошков также осуществлялось с помощью шаровых мельниц SPEX 8000M (размольный стакан и шары из карбида вольфрама) и Fritsch Pulverisette 7 (размольный стакан и шары из стали диаметром 1 мм или из диоксида циркония диаметром 0.1 мм) в течение 30–120 минут при комнатной температуре с использованием скорости вращения барабана 1100 об/мин. Соотношение веса обрабатываемого порошка и веса шаров составляло 1:15. Помол производился без добавления (сухой помол) и с добавлением (мокрый помол) изопропилового спирта. После каждого этапа измельчения проводился анализ размера частиц методом лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus.

а) б)

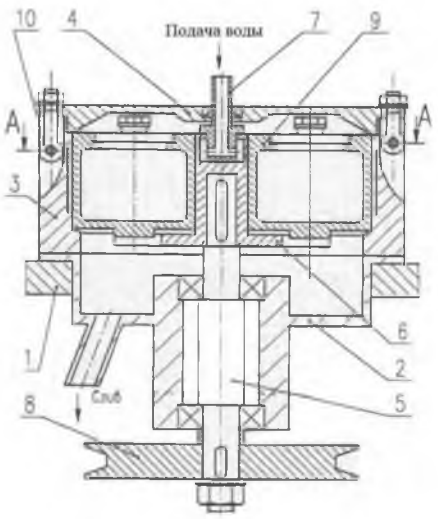





Рисунок 2.1 – Устройство (а) и вид (б) шаровой планетарной мельницы АГО-2С: 1 – 3 – элементы корпуса; 4 – крышка барабана; 5 – вал; 6 – полость водила; 7 – 9 – барабан; 10 – откидные болты

### 2.3 Термический нагрев

Перед синтезом или спеканием часть образцов была спрессована в форме таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм с помощью одностороннего холодного прессования на гидравлическом прессе ПГр 10 под постоянным давлением с выдержкой около трех минут. Давление прессования варьировалось в диапазоне от 33 до 200 МПа (1.35 т/см$^2$).

Термический отжиг проводился в лабораторной печи МПЛ-6 «ХимЛабо» с программируемым терморегулятором «ВАРТА», схема которой приведена на рисунке 2.2. Данная установка предназначена для проведения высокотемпературной обработки материалов. Встроенный микропроцессор обеспечивает высокую точность поддержания температуры, длительный режим работы, визуальную индикацию температуры и режимов термообработки. Температура образцов контролировалась при помощи термопары платина-платинородий (90 % платины, 10 % родия).

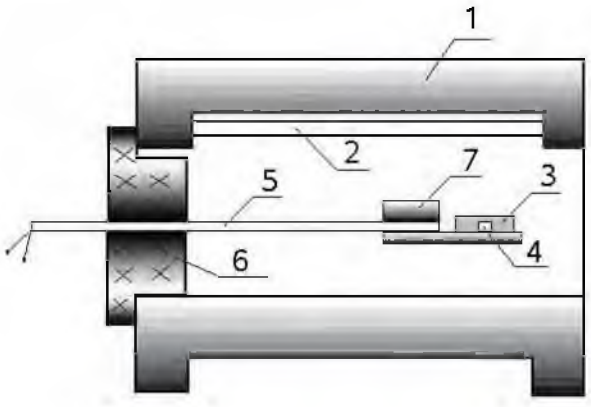



Рисунок 2.2 – Структурная схема лабораторной печи: 1 – корпус печи; 2 –нагревательный элемент; 3 – образец; 4 – спай термопары; 5 – керамическая трубка термопары; 6 – крышка печи; 7 - держатель образца

### 2.4 Радиационно – термический нагрев

Для выявления радиационных эффектов в данной работе были проведены исследования свойств образцов, полученных как при традиционном термическом обжиге, так и при обжиге в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов при одинаковых температурно-временных режимах.

#### 2.4.1 Методика проведения эксперимента

Экспериментальные исследования по обжигу ферритовых образцов радиационно-термическим способом проводились на базе Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) с применением ускорительной техники двух типов: ЭЛВ-6 (непрерывный пучок электронов) и ИЛУ-6 (импульсный пучок электронов) [169, 240].

Энергия электронов на ускорителе ИЛУ-6 составляла 2.4 МэВ, ток пучка в импульсе - 400 мА, длительность импульса - 500 мкс, частота следования импульсов варьировалась в пределах 4.5 ÷ 11.5 Гц, скорость разогрева образцов – 130 °С/мин.

Энергия электронов на ускорителе ЭЛВ-6 составляла 1.4 МэВ, Плотность тока пучка электронов изменялась в пределах (10–25) мкА/см$^2$, что обеспечивало нагрев образцов до температуры $T$= (600–1100) °С.

Радиационно-термический режим облучения на ускорителе ИЛУ-6 можно регулировать различными способами: изменением тока пучка в импульсе и частотой следования импульсов, а также энергией и ширины развертки. Переход с одного режима на другой можно осуществлять менее чем за секунду. Хорошая регулируемость параметров облучения позволяет обеспечить любой температурный режим. Например, для перехода с режима неизотермического нагрева на режим изотермической выдержки при определенной температуре достаточно в момент достижения этой температуры уменьшить импульсный ток пучка изменением частоты следования импульсов или интенсивность пучка изменением параметров развертки или энергии до значений мощности поглощенной дозы, которая обеспечивает в облучаемом материале равновесную температуру.

Надо отметить, что используемые ускорители имеют большую мощность (до 20 кВт в пучке) с широкой возможностью варьирования параметров электронного пучка. Например, ускоритель ИЛУ-6 характеризуется наличием системы фольгового выпуска с предельной плотностью тока пучка вблизи фольги до 200 мкА/см$^2$. При увеличении расстояния от фольги происходит падение интенсивности излучения пучка из-за рассеяния электронов на воздухе. При этом диаметр пучка увеличивается. Вид распределения плотности тока пучка вдоль и поперек развертки показан на рисунке 2.3.

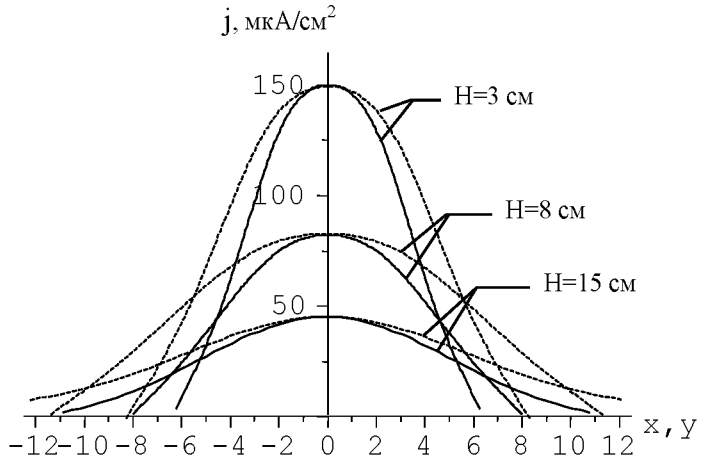



Рисунок 2.3 – Распределение плотности тока пучка ускорителя ИЛУ-6: (– – –) – вдоль развертки, (——) – поперек развертки.

Желательным условием проведения РТ экспериментов является равномерное распределение плотности тока пучка по поверхности облучаемых образцов. В связи с этим для достижения минимальной неравномерности плотности тока пучка ферритовые образцы при обжиге находились вблизи центральной зоны пучка на определенном расстоянии от выпускного окна.

Режим термообработки регулировался частотой повторения импульсов электронного пучка в ускорителе ИЛУ-6 и током пучка в ускорителе ЭЛВ-6, что позволяло обеспечить любые изменения температурного режима. Обжиг образцов при заданной температуре осуществлялся только за счет энергии тормозящихся электронов без привлечения дополнительных источников теплоты.

Типичные кривые нагревания экспериментальных образцов на основе литиевых ферритов, которые были получены при различных плотностях тока пучка, приведены на рисунке 2.4. Скорость нагревания $\Delta T/\Delta\tau$ на начальном участке каждой кривой максимальна и определяется примерным соотношением $\Delta T/\Delta\tau = P/C_{уд}$ , где $P$ – мощность поглощенной дозы, кГр/с; $C_{уд}$ – удельная теплоемкость материала, Дж/(г·К). Для ферритов со шпинельной структурой $C_{уд}$ примерно составляет 700 Дж/(кг·К) при температуре 150 °С [241].

Как видно из рисунка 2.4, на начальных участках облучения скорость нагревания образцов большая и достигает величины 250 °С/с. С увеличением времени облучения и соответственно температуры облучаемого материала возрастает теплоотдача от образца, скорость нагревания снижается, а температура материала достигает равновесного значения. На рисунке 2.5 приведена зависимость равновесной (максимальной) температуры от плотности тока пучка.

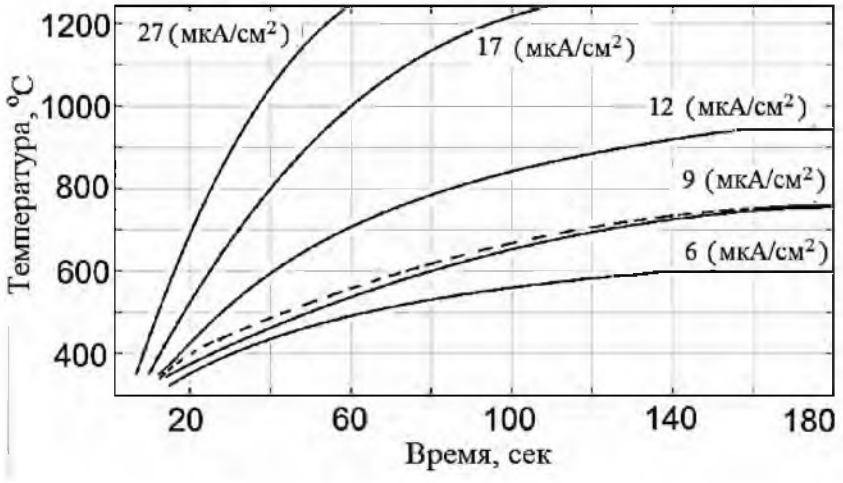



Рисунок 2.4 – Экспериментальные кривые нагрева при различных плотностях тока пучка для контрольных образцов: образцы на ИЛУ (сплошные линии) и на ЭЛВ (пунктирная линия)

Для проведения экспериментов по радиационно-термическому нагреву в настоящей работе использовалась специальная теплоизолирующая ячейка (см. рисунок 2.6), изготовленная из нержавеющей стали с внутренними стенками из легковесного шамотного кирпича.

Сверху ячейка накрывалась крышкой, выполненной также из шамота с массовой толщиной пластины 0.16 г/см$^2$, обеспечивающей не более 8 % потери энергии электронов при прохождении через данную пластину и такими потерями можно было пренебречь.

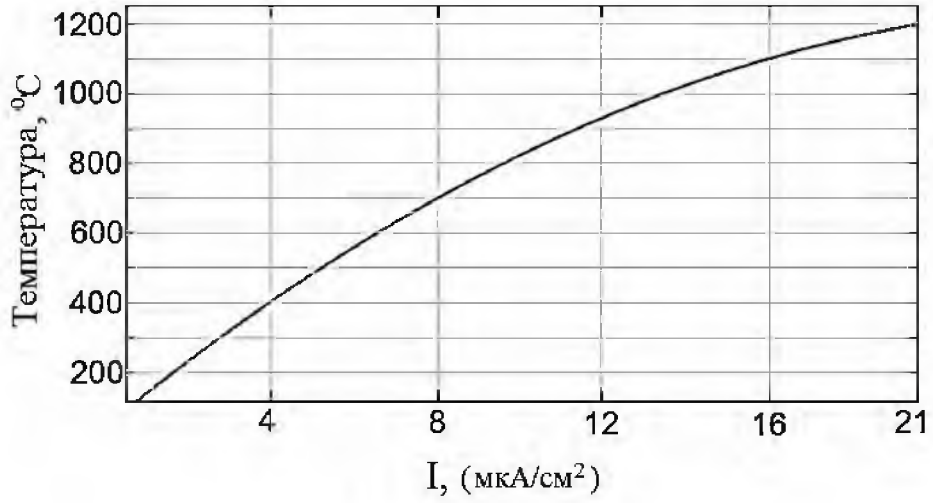



Рисунок 2.5 – Зависимость достигаемой температуры от плотности тока пучка

а) б)

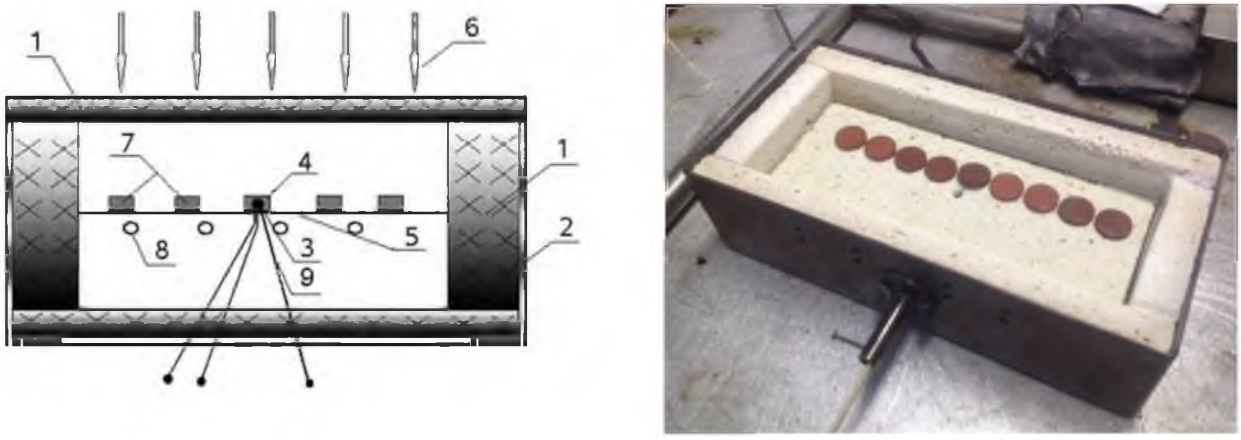



Рисунок 2.6 – Структурная схема (а) и вид (б) ячейки для радиационно-термического нагрева ферритовых образцов: 1 – крышка ячейки, почти прозрачная для электронного пучка; 2 – корпус ячейки из нержавеющей стали; 3 – трехэлектродная термопара; 4 – контрольный образец; 5 – пластина для расположения образцов; 6 – электронный пучок; 7 – экспериментальные образцы; 8 – опоры из керамических трубок; 9 – заземлитель измерительного спая термопары

Ферритовые образцы располагались внутри ячейки на тонкой пластине из шамота, которая держалась на керамических трубках. Температура контролировалась при помощи платина - платинородиевой термопары (тип *S*), которая располагалась в контрольном образце, расположенном в непосредственной близости с исследуемыми ферритовыми образцами.

Как будет показано ниже, для подавления наводок, создаваемых инжектируемым зарядом, в работе использовалась трехэлектродная термопара, к измерительному спаю которой приваривался платиновый заземлитель [242-244]. Для увеличения точности измеряемой температуры термопара была помещена в керамическую трубку, расположенной в тени электронного пучка.

Для вычисления максимального пробега электронов использовали формулу, предложенную Катцем и Пенфольдом для области энергий электронов $0.01<E<2.5$ МэВ [245]

$$R_{\max} = \frac{0.412E^{(1.265-0.0954\ln E)}}{\rho} \qquad (2.5)$$

где $R_{\max}$ – максимальный пробег электронов, см; $E$ – энергия электронов, МэВ; ρ – плотность образцов, г/см$^3$.

Для того, чтобы обеспечить минимальные температурные градиенты, массовая толщина экспериментальных образцов не превышала экстраполированного пробега электронов.

### 2.4.2 Измерение температуры в мощных пучках ускоренных электронов

Известно, что при обработке веществ ускоренными электронами большая часть энергии излучения преобразуется в тепловую энергию, которая приводит к повышению температуры облучаемого объекта. Скорость нагрева и температура вещества определяются параметрами пучка электронов и условиями теплоотдачи [246]. Вследствие того, что поглощение энергии излучения веществом имеет неравномерный вид по глубине, то и распределение температуры по толщине образца будет неравномерным. При этом область максимальной температуры в образце будет определяться энергией электронов в пучке. Чем выше энергия электронов в пучке, тем больше пробег электронов и, таким образом, глубже максимум тепловыделения от облучаемой поверхности образца. Теоретически и экспериментально установлено, что максимальное значение температуры находится на глубине $(0.25–0.30)R$, где $R$ – пробег электронов в образце.

При проведении экспериментов по обработке образцов электронными пучками крайне важно контролировать значение максимальной температуры обрабатываемого материала, чтобы избежать перегрева исследуемых образцов. Для этого нами был разработан способ [247] измерения максимальной температуры при нагреве образцов пучком электронов, который заключается в применении операции введения измерительного спая термопары вглубь образца на расстояние $0.3R$ от облучаемой поверхности.

Большое внимание по исследованию температурных полей в материалах при их облучении электронными пучками было уделено в работах [248-250], где температурные распределения были установлены экспериментально по глубине оксида кальция, спрессованного в виде сэндвича из отдельных слоев с термопарами. Тщательные теоретические расчеты распределения температуры при облучении на примере ферромагнетика были произведены в работе [251]. В результате экспериментальных исследований и теоретических расчетов было показано, что при изотермических выдержках более (3–4) минут и при использовании теплоизолирующих ячеек, как например, на рисунке 2.6, наблюдается практически полное выравнивание температуры по глубине образца, особенно на участке облучаемая поверхность – положение максимума температуры. В данном случае градиент температуры не превышает 10 °С.

Известно, что в процессе РТ обработки термопара может показывать некорректные значения вследствие различных наводок, возникающих в поле облучения, как от электромагнитного поля ускорителя, так и от объемного заряда, накапливаемого в образцах в процессе облучения. Для корректного измерения температуры образцов в пучке укоренных электронов были предложены два метода, основанные на заземлении измерительного спая термопары, как показано на рисунке 2.8 [242], и заземлении свободных концов термопары через постоянные резисторы, схема которого приведена на рисунке 2.9 [243].

Первый метод основан на использовании термопары с дополнительным электродом, измерительный спай которой расположен в контролируемой зоне, как показано на рисунке 2.7. Один конец электрода соединяется с измерительным спаем термопары, а другой заземляется. При этом материал дополнительного электрода соответствует материалу одному из любых двух электродов термопары. По данной схеме свободные концы термопары соединяются с блоком регистрации электрического сигнала.

Во втором методе (рисунок 2.8) к свободным концам термопары подсоединяются два резистора таким образом, чтобы они образовывали с концами термопары мост сопротивлений. Средняя точка моста, противоположная измерительному спаю, заземляется, а

сопротивление резисторов подбираются из условия: $R_1 \cdot R_x = R_2 \cdot R_y$, где $R_1$ – сопротивление первого резистора; $R_x$ – сопротивление первого проводника термопары; $R_2$ – сопротивление второго резистора; $R_y$ – сопротивление второго проводника термопары.

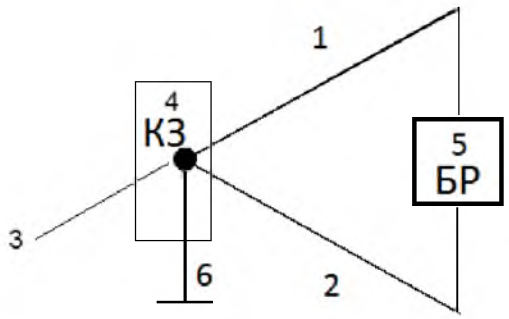



Рисунок 2.7 – Схема измерения температуры образца термопарой с заземленным измерительным спаем: 1, 2 – свободные концы термопары; 3 – измерительный спай термопары; 4 – зона контроля температуры; 5 – блок регистрации; 6 – заземляющий платиновый проводник

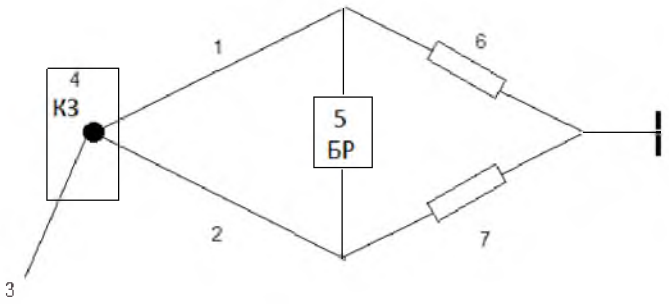



Рисунок 2.8 – Схема измерения температуры образца термопарой с заземленными свободными концами: 1, 2 – свободные концы термопары; 3 – измерительный спай термопары; 4 – зона контроля температуры; 5 – блок регистрации; 6, 7 – компенсационные резисторы с заземлителем

Оба описанных выше метода измерения ЭДС термопары приемлемы при радиационно-термической обработке, как больших партий образцов с отработанными температурными режимами, так и для проведения отдельных научно-исследовательских работ.

### 2.5 Рентгеновская дифрактометрия

#### 2.5.1. Методика рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ относится к основному методу идентификации и количественного определения кристаллических фаз в порошковых и твердых материалах [252-255]. Известно, что в основе метода лежит явление дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке исследуемого материала. Получение

дифрактограмм основано на измерении интенсивностей рассеянного излучения от кристаллического материала в зависимости от угла 2θ между находящимся на подложке или в капилляре образцом и первичным пучком. По известным экспериментальным значениям длина волны и углов отражения можно оценить межплоскостные расстояния ($d_{hkl}$) по формуле Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl} \cdot sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (2.6)$$

где $n$ – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»); $\lambda$ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей. Проанализировав данные, можно определить значения индексов *hkl* для каждого отражения и параметры элементарной ячейки. Параметр элементарной ячейки ($a$) для кубической решетки рассчитывается из уравнения:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.7)$$

В случае существования наборов $d_{hkl}$ с близкими значениями, относящимся к разным веществам, идентифицировать вещество можно путем сопоставления относительных значений интенсивностей и/или точным определением параметров элементарной ячейки. При частичном замещении атомов в кристаллической решетке происходит изменение параметра ячейки и межплоскостных расстояний. Однако в случае близких порядковых номеров замещаемых атомов интенсивность линий может не измениться.

Известно, что уменьшение интенсивности и уширение дифракционных пиков происходят вследствие наличия инструментальных эффектов, изменения размера кристаллитов и деформации решетки (см. рисунок 2.9).

а) б)

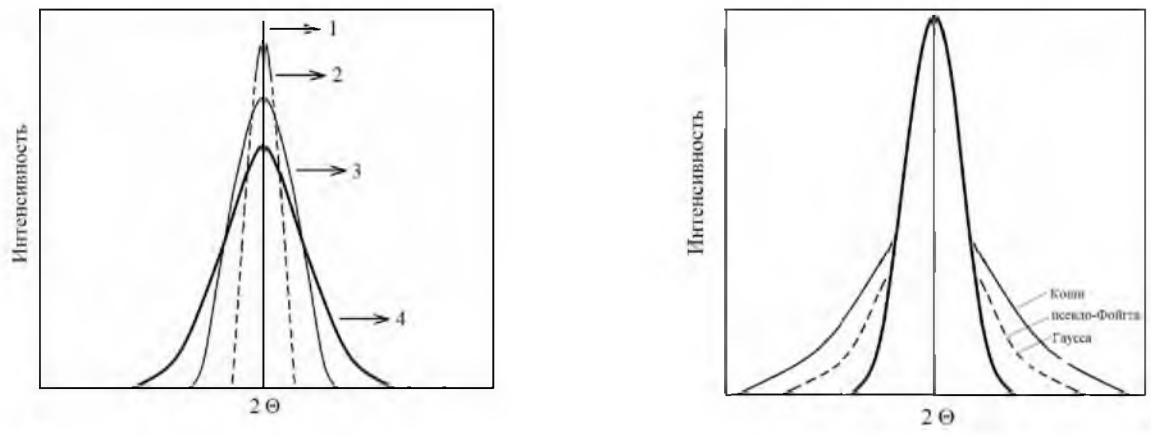



Рисунок 2.9 – Уширение дифракционного пика (а): 1 – ширина идеального пика; 2 – уширение вследствие инструментальных эффектов; 3 – уширение за счет инструментального вклада и размера кристаллитов; 4 – уширение вследствие инструментальных эффектов, размера кристаллитов и деформации решетки. Сравнение формы дифракционного пика (б)

Разрешение детектора, неоднородность излучения, расщепление $K_\alpha$-линии, поглощение образца определяют инструментальный вклад в изменение дифракционных пиков, который оценивается с помощью измерения эталонного образца, характеризующийся отсутствием микронапряжений со значениями межплоскостных расстояний и коэффициента поглощения рентгеновского излучения близкими к значениям исследуемого образца. С учетом инструментальных уширений линий определяется корректный размер кристаллитов в образце.

Наличие структурных дефектов, а также разориентация доменов в исследуемом образце также влияет на ширину и форму рентгеновских отражений на дифрактограмме. Например, заметное уширение дифракционных линий может наблюдаться при анализе нанокристаллических зерен (менее 50 нм) с очень малым набором плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями, недостаточным чтобы получить четкий дифракционный максимум.

Уширение дифракционных пиков вследствие разориентации доменной структуры зерен возникает из-за того, что отражение от данной системы осуществляется при угле θ с небольшим отклонением. Замещения или внедрения с образованием твердых растворов переменного состава всегда приводит к небольшому отклонению параметра элементарной ячейки, и как следствие к уширению линий на дифрактограммах.

Чтобы характеризовать микроструктуру с точки зрения параметров дефектов, таких как размеры кристаллитов (доменов) и микронапряжения, и для получения высокоточного положения линии, интенсивности, ширины и формы из дифракционных спектров обычно используют программное обеспечение, основанное на полнопрофильном анализе РФА данных.

Экспериментально подтверждено, что форма дифракционного пика наилучшим образом описывается функцией псевдо-Фойгта (pseudo-Voigt), которая является суперпозицией функций Гаусса и Лоренца (Коши) [256, 257]:

$$I_P(x) = I_P\{\ C(x) + (1 - \ )G(x)\} \qquad (2.8)$$

где $C(x)=(1+x^2)^{-1}$ и $G(x)=\exp[-(\ln 2)x^2]$ – функции Лоренца и Гаусса соответственно; $x=(2\theta-2\theta_0)/B$ – переменная, соответствующая углу отражения 2θ (константа Коши); – удельная доля функции Лоренца; $B$ – полуширина дифракционного пика.

На рисунке 2.9 б схематично изображены формы профиля Коши и Гаусса, где хвост пика быстро спадает по Гауссу и медленно по профилю Лоренца (Коши). Профиль псевдо-Фойгта занимает промежуточную позицию от обеих функций.

Интегральная ширина в соответствии с функцией псевдо-Фойгта определяется из выражения:

$$\beta = \frac{B}{2}\left[(1 - \ )(\pi/ln2)^{\frac{1}{2}} + \ \pi\right] \text{ или } \beta = \ \beta_C + (1 - \ )\beta_G \qquad (2.9)$$

где $\beta_C$ и $\beta_G$ – уширение по Коши и Гауссу, вносящие вклад в профиль. Величины $B$ и $\beta$ могут быть связаны друг с другом для конкретной формы дифракционного пика.

Анализ уширения рентгеновских пиков дает ценную информацию о величине упругих деформаций и размере кристаллитов в поликристаллических материалах.

В целом компьютерные программы обработки рентгеновских данных, предназначенные для разделения вкладов областей когерентного рассеяния (ОКР) и среднеквадратичного микроискажений кристаллической решетки, основаны на использовании уравнения *Шеррера-Вильсона* . Согласно *Шерреру*, размер кристаллитов может быть найден из уравнения:

$$D_v = \frac{k}{B}\cos\theta \qquad (2.10)$$

где – длина волны излучения; $k$ – константа, близкая к единице. Вильсон использовал интегральную ширину $\beta$ вместо B в уравнении 2.10.

Зависимость величины микродеформации от уширения пика определяется из выражения:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4}\cos\theta = \frac{\beta}{4\tan\theta} \qquad (2.11)$$

Если же в исследуемом образце уширение дифракционных пиков определяется геометрическими факторами (например, за счет измельчения) и наличием микродеформаций, то процесс расчета усложняется вследствие установления доли участия обоих факторов в физическое уширение каждой линии.

Для оценки размеров кристаллитов и величины упругих деформаций в материалах с поликристаллической структурой наибольшее распространение получили методы *Уоррена-Авербаха* (Warren-Averbach), *Вильямсона-Холла* (Williamson-Hall) и *Ритвельда* (Rietveld) [258-261]. Суть метода *Уоррена-Авербаха* состоит в разделении вкладов в уширение дифракционных пиков размера кристаллитов и упругих деформаций, основанном на их различной зависимости от порядка отражения. При этом экспериментальный профиль аппроксимируется рядом *Фурье* и определяются коэффициенты этого разложения. Метод *Уоррена-Авербаха* дает усредненный по поверхности размер кристаллитов. Данный метод изначально был разработан для пластически деформированных материалов, но с момента его внедрения были найдены успешные его применения для многих других материалов.

В случае, когда дифракционные линии, которые соответствуют отражениям разного порядка от одного семейства плоскостей, отсутствуют или не обладают формой, благоприятной для разложения в ряд Фурье, применяется метод *Вильямсона-Холла.* Размер кристаллитов оценивается путем экстраполяции графика зависимости интегральной ширины от величины вектора рассеяния на значение последнего, равное нулю. При этом, получаемый размер кристаллитов усредняется по объему.

Метод *Ритвельда* становится все более популярным для анализа микроструктуры материалов. Этот метод является так называемым «методом полной картины». В основе метода лежит расчет дифрактограммы для каждой фазы по заранее известной кристаллографической структуре (информация о координатах всех атомов). Подгонка к измеренному профилю выполняется методом наименьших квадратов с использованием различных математических кривых, которая также учитывают выборку и инструментальный эффект. Различия между экспериментальной и теоретической кривой описываются параметрами расходимости.

В настоящей работе фазовый анализ исследуемых образцов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием Cu-$k_\alpha$ излучения. Измерения дифрактограмм осуществлялись в диапазоне $2\theta$ = (10 – 140)° при скорости сканирования 0.02 °/с.

Основным преимуществом данного дифрактометра по сравнению с традиционными детекторами является повышенная интенсивность дифракционного излучения за счет использования водо-охлаждаемого Si (Li) Пельтье детектора. К тому же, данный прибор имеет вертикальную геометрию по Брэгга-Брентано, обеспечивающей более удобную работу с пробами, при которой предметный столик находится в горизонтальном положении и неподвижен при сканировании. Происходит перемещение рентгеновской трубки и детектора. Такая система позволяет анализировать порошки или жидкости.

Полученные с помощью данного прибора рентгеновские спектры были обработаны полнопрофильным анализом с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5 [254]. Идентификация присутствующих в образце фаз осуществлялась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

### 2.5.2 Рентгенофазовый анализ литиевых и литий-замещенных ферритов

Так как при синтезе литиевых и литий-замещенных ферритов продукт реакции может включать, помимо конечно заложенной формулы исследуемого феррита, фазы частиц исходных компонентов, а также переходные фазы литий-замещенных фаз, то для анализа фазового состава исследуемых образцов дискретный набор фаз литиевых и литий-замещенных ферритов с $x$=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 для литий-цинкового $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ и литий-титанового $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ферритов были заложены в программу полнопрофильного анализа.

В результате подгонки экспериментальной и расчетной дифрактограмм с помощью анализа Ритвельда определялись концентрации присутствующих в образце фаз и параметры их кристаллических решеток. С помощью полученных зависимостей значений параметра решетки замещенных литиевых ферритов от значения $x$ (см. рисунок 2.10), было скорректировано

содержание цинка или титана в заложенных $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ шпинельных фазах.

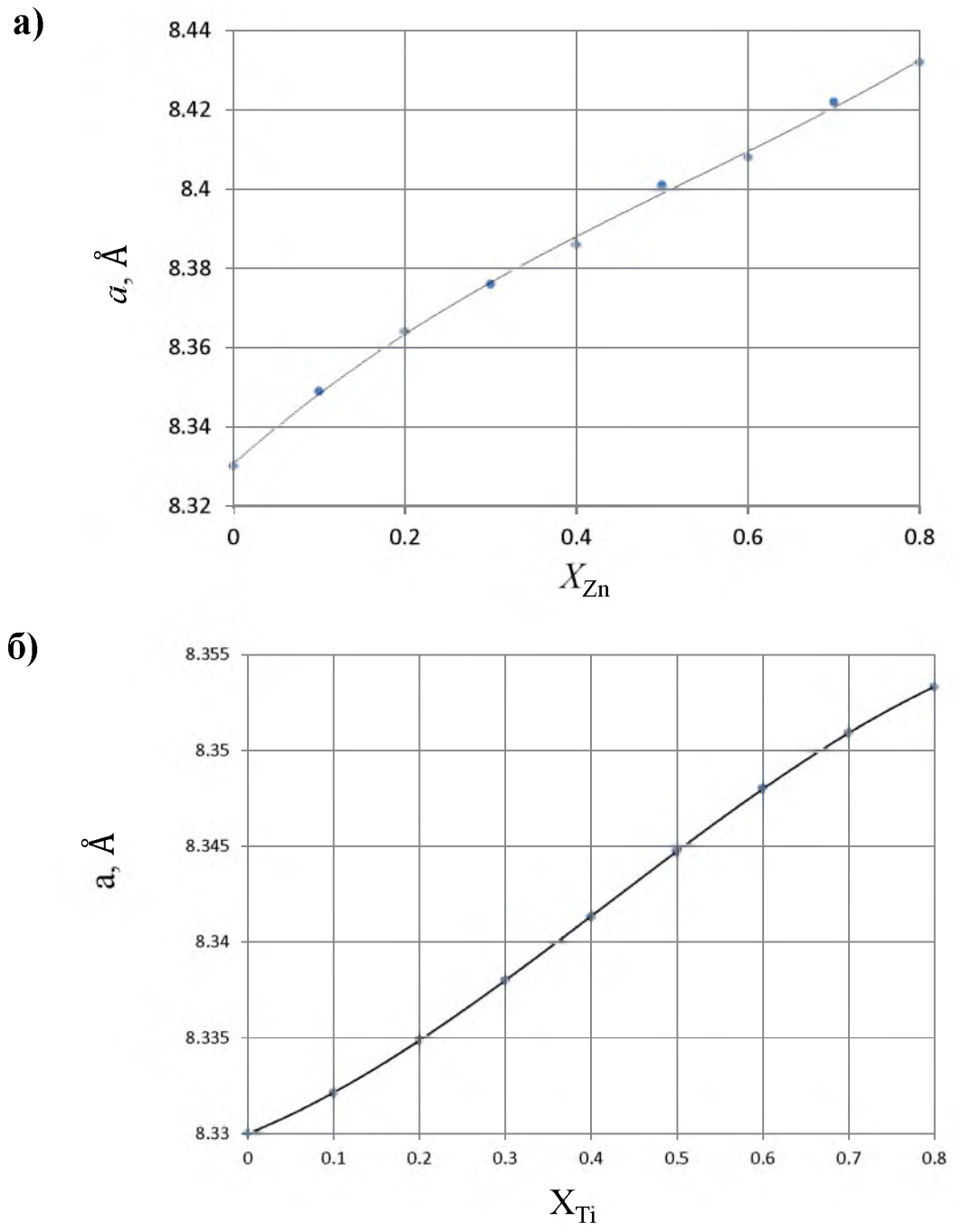



Рисунок 2.10 – Изменение параметра решетки с содержанием цинка и титана в замещенных литиевых ферритах

На рисунках 2.11-2.13 приведены дифрактограммы для незамещенного литиевого (рисунок 2.11), LiZn (рисунок 2.12) и LiTi (рисунок 2.13) ферритов. На дифрактограммах для литиевого феррита наблюдаются отражения при $2\theta \approx 15°$, 23° и 26°, которые соответствуют упорядоченной шпинельной фазе $\alpha$-$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Как было уже отмечено в главе 1, в такой фазе происходит процесс 1:3 атомного упорядочения, при котором три иона $Fe^{+3}$ и один ион $Li^{+}$

располагаются в октаэдрических положениях вдоль кристаллографических направлений <110>. При этом распределение ионов между тетраэдричесой и октаэдрической подрешетками имеет следующий вид: $Fe^{+3}[Li_{0.5}Fe^{+3}_{1.5}]O_4$ [4,9,262].

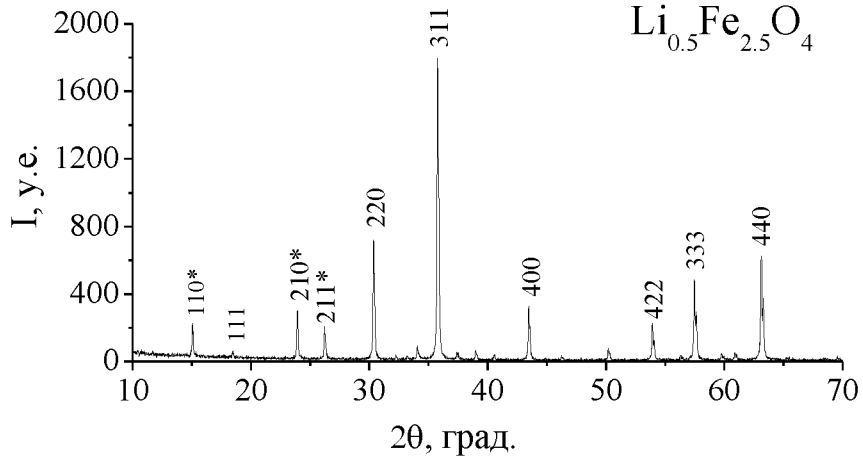



Рисунок 2.11 – Дифрактограмма незамещенного литиевого феррита

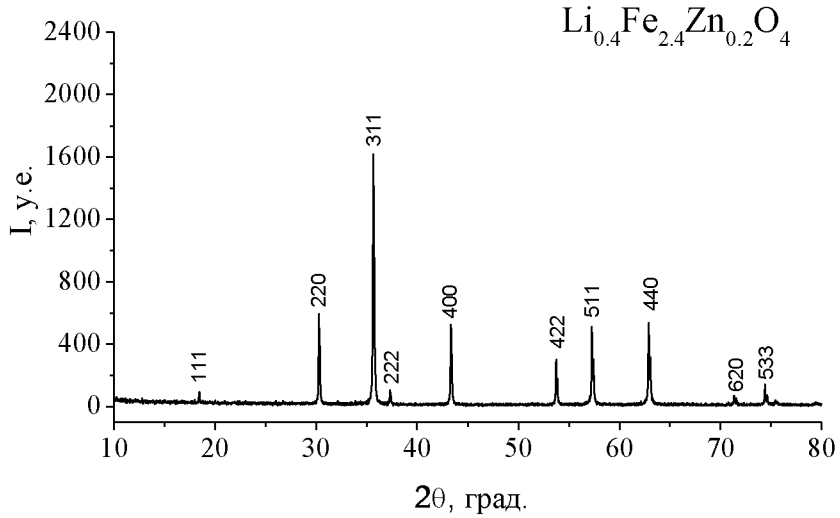



Рисунок 2.12 – Дифрактограмма LiZn феррита

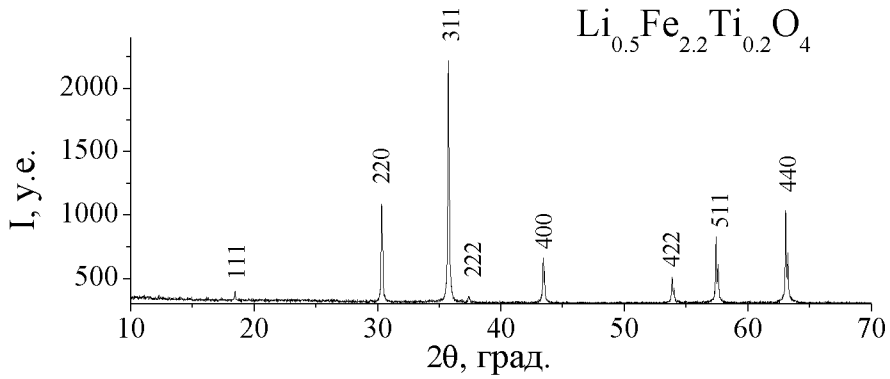



Рисунок 2.13 – Дифрактограмма LiTi феррита

При анализе ферритов нужно учитывать возможное наличие в образцах таких фаз, как маггемит $\gamma$-$Fe_2O_3$ и магнетит $Fe_3O_4$, которые имеют структуру шпинели [9]. Возможность присутствия в образце кубических модификаций оксида железа проверяют с помощью оценки параметра кристаллической решётки от соответствующей шпинельной фазы.

## 2.6 Термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия

### 2.6.1 Методика термического анализа

Термический анализ включает измерение химических или физических свойств материалов в зависимости от температуры, например измерения энтальпии, массы, теплоемкости и коэффициента термического расширения [263-265].

Термогравиметрический анализ (ТГ) позволяет осуществлять автоматическую регистрацию изменения массы образцов в зависимости от температурно-временного режима, включая неизотермический и изотермический нагревы, а также состава газовой атмосферы. Термогравиметрия широко используетсяя для исследования кинетики физических и химических процессов, а также изучения нестехиометрии.

Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет измерять разность температур ($\Delta T$) эталона и исследуемого образца в режиме неизотермического нагрева или охлаждения. В связи с этим, с помощью ДСК системы можно определить тепловые эффекты (экзотермические и эндотермические) в различных материалах и измерить их теплоёмкость. Метод ТГ/ДСК является передовым в исследовании кинетических процессов синтеза материалов.

В настоящей работе ТГ/ДСК измерения проводились с помощью высокочувствительного термического анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия) с разрешением ТГ и ДСК 0.1 мкг и 1 мкВт, соответственно. Данный прибор позволяет одновременно осуществлять термогравиметрические и калориметрические измерения для одного и того же образца в интервале температур (20–1500) °С и скорости нагрева или охлаждения (0.01–50) К/мин. Такой синхронный анализ значительно увеличивает производительность измерений и упрощает интерпретацию результатов, в основном благодаря возможности отделения экзо- и эндотермических процессов, которые не сопровождаются изменением веса (например, вследствие фазовых переходов), от тех, при которых происходит изменение веса (например, вследствие разложения материала).

На рисунках 2.14 и 2.15 изображены весовая часть анализатора и схема расположения образца в тигле, на рисунке 2.16 – вид самого прибора.

В работе использовался ТГ/ДСК сенсор с плоскими платина-платинородиевыми термопарами, на которые размещались тигли для эталона и исследуемого образца (рисунок

2.15). Измерения проводились с использованием корундовых тиглей из $Al_2O_3$ высокой плотности и объемом 0.085 мл, которые широко применяются для калориметрических измерений.

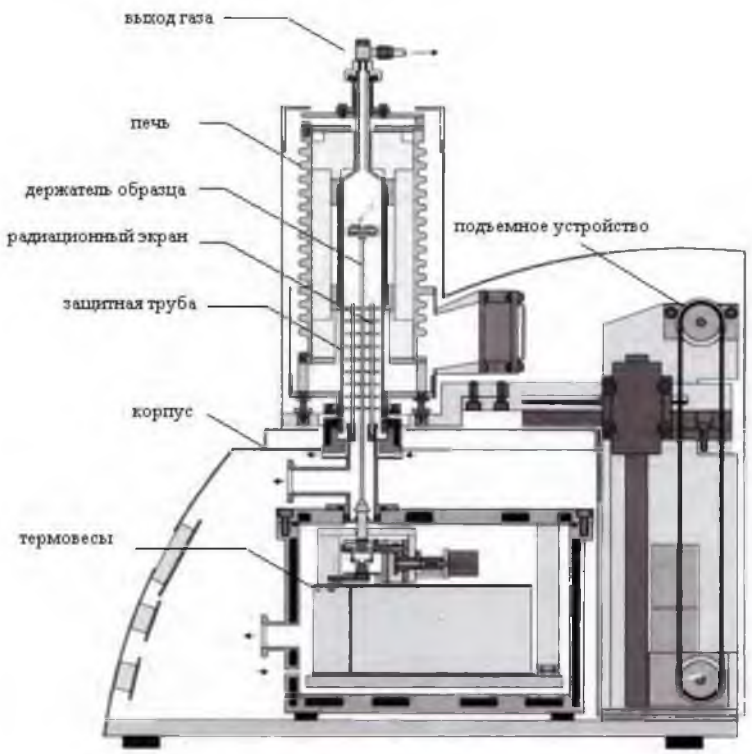



Рисунок 2.14 – Схема термического анализатора STA 449 C Jupiter

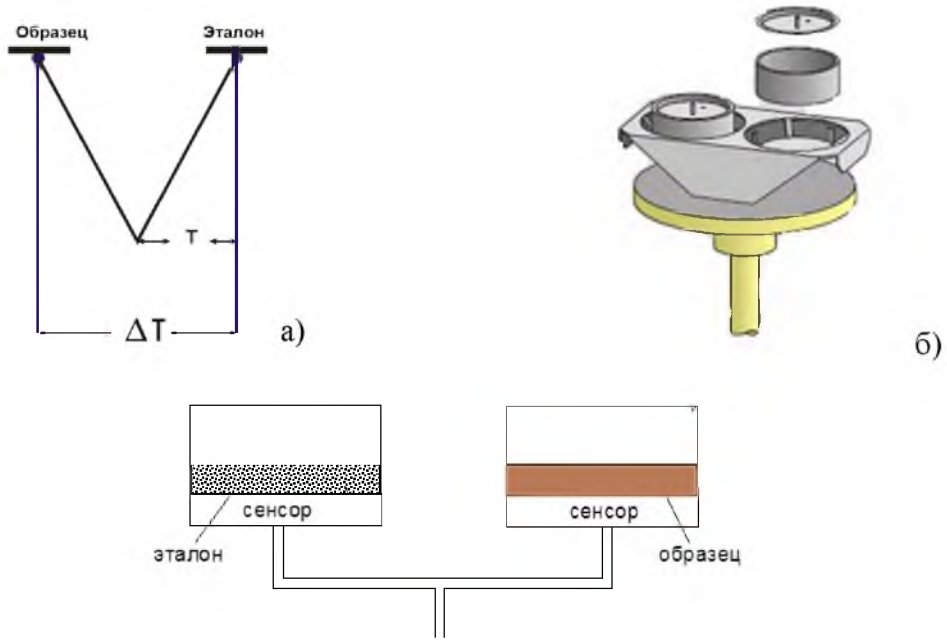



Рисунок 2.15 – Схема расположения образца в тигле в графическом (а, в) и в натуральном (б) изображении



Рисунок 2.16 – Вид термоанализатора STA 449 C Jupiter и масс-спектрометра QMS 403C Aëlos

Тигли накрывались крышечками с отверстием, обеспечивающее взаимодействие материала с окружающей атмосферой. ТГ/ДСК система была откалибрована по температуре и энтальпии плавления эталонных образцов на основе высокочистых металлов, специально изготовленных фирмой производителем прибора. Перед каждым ТГ/ДСК измерением исследуемого образца проводилось измерение базовой линии на пустой тигель в идентичных условиях, что и нагрев исследуемого образца.

Так как результаты термических исследований могут зависеть от массы образца, то в настоящей работе для ТГ/ДСК измерений экспериментальные образцы были подготовлены с одинаковой исходной массой, равной примерно 10 мг. Нагрев образцов проводился в воздушной атмосфере со скоростями продувки воздуха и защитного гага (азота) – 20 и 10 мл/мин, соответственно.

Качественный анализ выделяющихся из образцов летучих компонентов проводился на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aëlos (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия), который сопряжен с термическим анализатором с помощью транспортной системы, внутри которой находится капилляр с регулируемым нагревом до 300 °C (см. рисунок 2.16). Прибор включает квадрупольный масс-спектрометр, позволяющий определять диапазон атомных масс 0-300 а.е.м.; безмасляную вакуумную систему, включающую турбомолекулярный и мембранный насосы; линию подачи газа со сменным капилляром; ячейку ввода газа, программное обеспечение для измерения и расчетов. Предел детектирования – 1 ppm.

### 2.6.2 Кинетический анализ с помощью термогравиметрических измерений

Для кинетического анализа термических данных, полученных в процессе синтеза ферритов с помощью прибора STA (рисунок 2.16), в работе использовалось программное обеспечение Netzsch Thermokinetics, позволяющее определять кинетические параметры исследуемого процесса. Доступ к таким данным возможен через единый интерфейс текстовых ASCII файлов.

Как показано в литературном обзоре, при исследовании кинетических закономерностей протекания реакции [266] необходимо экспериментально определить степень (скорость) превращения в зависимости от условий протекания реакции и математически описать найденную зависимость с оценкой кинетических параметров реакции.

Математическая обработка данных производится с помощью кинетических уравнений, которые наилучшим образом описывают эксперимент. Такие уравнения делятся на использование формального подхода, параметры которых не имеют конкретного физического смысла, и на уравнения, основанные на определенных физических моделях, параметры которых связаны с природой происходящих процессов.

При исследовании с помощью термогравиметрических измерений реакций, сопровождающихся изменением веса, используется кинетическое уравнение скорости превращения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha), \qquad (2.12)$$

где *k(T)* - скорость реакции, то есть первая производная от степени превращения вещества по времени, моль/с, $A$ – предэкспоненциальный множитель, $с^{-1}$; $E_a$ – энергия активации, Дж/моль; $R$ – универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/моль·К, $T$ – температура, $t$ – время.

Степень превращения $\alpha$ вычисляется по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad , \qquad (2.13)$$

где $m_0$ – начальная масса вещества; $m_t$ – масса в момент времени t; $m_f$ – конечная масса вещества.

В случае изоконверсионного анализа экспериментальных ТГ кривых при линейной скорости нагрева $\beta = \frac{dT}{dt}$, выражение (2.12) записывается в виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \qquad (2.14)$$

Приведенное выше уравнение служит основой для нескольких изоконверсионных кинетических методов (модель-независимые методы), таких как Флинна-Уолла-Озавы [267,268], Киссинджера-Акахира-Сансосе [269] и Фридмана [270], используемых для

определения кинетических параметров, участвующих в исследуемых процессах без каких-либо знаний о механизмах реакции. Методы изоконверсии применимы только в случае протекания в системе неразветвленных процессов, где конечный состав реакционной смеси не должен зависеть от скорости нагрева.

Основываясь на уравнении (2.12) Фридман [270] предложил использовать логарифм скорости превращения как функцию соответствующей температуры:

$$\ln\frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha). \qquad (2.15)$$

Так как $f(\alpha)$ постоянна в последнем члене уравнения для заданного $\alpha$, то график уравнения (2.15) в координатах $\ln\frac{d\alpha}{dt} - \frac{1}{T}$ дает в результате прямую линию с наклоном $E_a/R$.

Для реакции первого порядка $f(\alpha)=1-\alpha$ аппроксимированное значение $\lg A$ может быть легко получено из уравнения (2.15):

$$\ln \mathrm{A} = \ln\frac{d\alpha}{dt} + \frac{E_a}{RT} + \ln(1-\alpha). \qquad (2.16)$$

Предэкспоненциальный множитель вычисляется как среднее значение по всем неизотермическим скоростям нагрева.

При использовании программного обеспечения Netzsch Thermokinetics модель-независимые методы применяются как средство предварительной оценки параметров сложных реакций. Однако, многочисленные экспериментальные результаты показывают, что метод Фридмана дает больше информации, нежели просто значения кинетических параметров. Например, данный метод позволяет получить информацию о количестве стадий протекающего термического превращения.

В случае протекания одностадийных реакций становится возможным разделить переменные в уравнении (2.12) и аналитически решить дифференциальное уравнение. При протекании многостадийных и сложных процессов решение уравнения (2.12) приводит к системе дифференциальных уравнений, при которой разделить переменные невозможно.

Кинетический анализ проводят путем сокращения данных. Таким образом проводятся измерения с большим количеством экспериментальных точек, в результате которых выбирается наиболее подходящая модель с несколькими параметрами, которая в дальнейшем используется для прогнозирования реакций при других температурах при изотермических нагревах. Такое прогнозирование позволяет оптимизировать технологический процесс.

При кинетическом анализе используются модели, которые могут содержать одну или несколько стадий (см. рисунок 2.17) и описывать разные типы реакций (параллельные, последовательные реакции и др.) [271, 272]. В таблице 2.1. приведен список использующихся при анализе классических гомогенных и типичных твердофазных реакций.

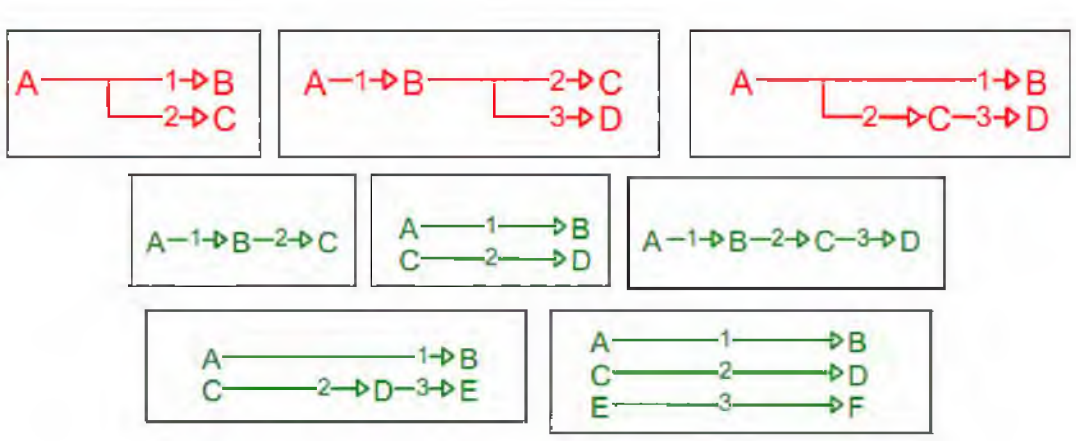



Рисунок 2.17 – Примеры моделей двух- и трехстадийных реакций

Таблица 2.1 – Типы реакций и соответствующие им уравнения

| Тип реакции | $f(\alpha)$ |
|---|---|
| Реакция первого порядка | $1-\alpha$ |
| Реакция второго порядка | $(1-\alpha)^2$ |
| Реакция *n*-го порядка | $(1-\alpha)^n$ |
| Двумерная реакция на границе раздела фаз | $2\cdot(1-\alpha)^{1/2}$ |
| Трехмерная реакция на границе раздела фаз | $3\cdot(1-\alpha)^{2/3}$ |
| Одномерная диффузия | $0.5/\alpha$ |
| Двумерная диффузия | $-1/\ln(1-\alpha)$ |
| Трехмерная диффузия (тип Яндера) | $1.5\cdot(1-\alpha)^{1/3}\left((1-\alpha)^{-1/3}-1\right)$ |
| Трехмерная диффузия (тип Гинстлинга-Броунштейна) | $1.5/\left((1-\alpha)^{-1/3}-1\right)$ |
| Двумерное ядрообразование/рост ядер согласно Аврами-Ерофееву | $2\cdot(1-\alpha)\cdot(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$ |
| Трехмерное ядрообразование согласно Аврами-Ерофееву | $3\cdot(1-\alpha)\cdot(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$ |
| *n*-мерное ядрообразование согласно Аврами-Ерофееву | $n\cdot(1-\alpha)\cdot(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$ |

Если качество приближения экспериментальных данных не соответствует заданной модели, то модель должна быть усложнена введением различных комбинаций многостадийных процессов.

Например, для описания двухстадийной последовательной реакции A→B→C из трех термогравиметрических измерений получают набор параметров, приведенный в таблице 2.2. Параметры определяются моделью и действительны для всех кривых.

Многовариантная нелинейная регрессия является ядром программного обеспечения Netzsch Thermokinetics. В ее основе лежит метод Рунге-Кутта пятой степени с использованием встроенной формулы Принса-Дорманда для автоматической оптимизации [273].

Чтобы получить корректный результат кинетического анализа количество экспериментальных кривых, которые используются для обработки, должно быть не менее трех с различными скоростями неизотермического нагрева.

Таблица 2.2 – Связь между параметрами и типами реакции (двухстадийная последовательная реакция A→B→C, 3 термогравиметрических измерения)

| № | Параметр | Определение |
|---|---|---|
| | Стадия 1: A→B | |
| 1 | $\lg(A_1/c^{-1})$ | Логарифм предэкспоненциального множителя стадии 1 |
| 2 | $E_{a1}$/(кДж/моль) | Энергия активации стадии 1 |
| 3 | $n_1$ | Порядок реакции стадии |
| | Стадия 2: B→C | |
| 4 | $\lg(A_2/c^{-1})$ | Логарифм предэкспоненциального множителя стадии 2 |
| 5 | $E_{a2}$/(кДж/моль) | Энергия активации стадии 2 |
| 6 | $n_2$ | Порядок реакции стадии 2 |
| 7 | $FR_1$ | Вклад стадии 1 в конечную потерю массы (доля стадии 2 равна $1–FR_1$) |
| 8 | $\Delta m_1$/% | Конечная потеря массы на кривой 1 |
| 9 | $\Delta m_2$/% | Конечная потеря массы на кривой 2 |
| 10 | $\Delta m_3$/% | Конечная потеря массы на кривой 3 |

### 2.6.3 Разработка метода контроля гомогенности и фазового состава ферритов с помощью термомагнитометрических измерений

Термомагнитометрический (ТМ) анализ представляет собой термогравиметрические измерения образца при приложении внешнего магнитного поля. Таким образом, данный анализ позволяет контролировать магнитное состояние образцов [274-276].

В настоящей работе ТМ измерения проводились с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter (рисунок 2.14). Внешнее магнитное поле ~5 Э создавалось путем прикрепления двух постоянных магнитов на внешнюю часть печи прибора, в которой находился образец. Схематично положение магнитов и экспериментальной ячейки показано на рисунке 2.18. ТМ измерения проводились в режиме неизотермического нагрева с максимально возможной для данного прибора скоростью 50°С/мин.

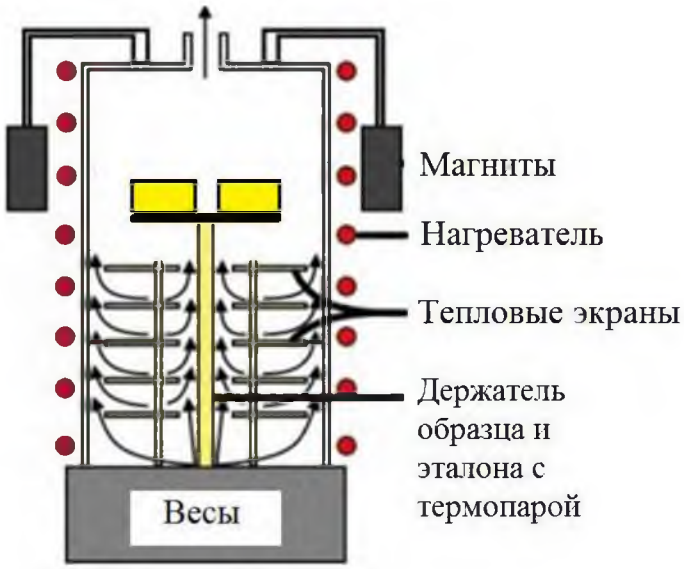



Рисунок 2.18 – Схема экспериментальной ячейки при термомагнитометрических измерениях

На рисунке 2.19 показаны типичные кривые термического анализа в случае нагревания ферритового образца при ТМ измерениях. Если в образце не происходят химические реакции, которые могли бы повлиять на изменение массы образца, то без приложения магнитного поля поведение кривой ТГ не изменяется (рисунок 2.19, пунктирная кривая ТГ).

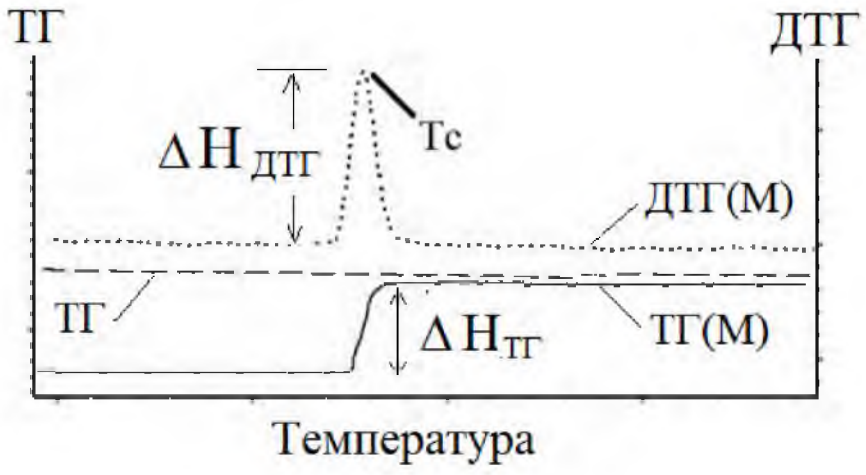



Рисунок 2.19 – Типичные ТГ/ДТГ кривые для магнитного образца в магнитном поле (ТГ(М) и ДТГ(М) кривые) и без магнитного поля (ТГ кривая)

Как известно [275], при нагревании ферримагнитного образца при термогравиметрическом измерении с приложением внешнего магнитного поля, на термогравиметрической кривой (рисунок 2.19, сплошная ТГ(М) кривая) может наблюдаться аппаратное изменение веса ($\Delta H_{ТГ}$) в области магнитофазового перехода, которое увеличивается или уменьшается в зависимости от направления градиента магнитного поля. Если в этот момент не происходят какие-либо химические процессы в образце, то данное изменение веса связано только с прекращением взаимодействия образца с магнитным полем вследствие перехода от магнитного состояния образца к парамагнитному. Температурное положение деривативной термогравиметрической кривой ДТГ(М) наиболее точно показывает температуру Кюри испытуемого образца.

Термомагнитометрические измерения используются на практике, как для определения температуры Кюри в известных и неизвестных материалах, так и для калибровки по температуре приборов термического анализа [277-281].

На рисунке 2.20 приведены результаты термического анализа для монокристаллического литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, который был выращен в Сибирском физико-техническом институте Томского государственного университета методом кристаллизации из раствора оксидов $Fe_2O_3$ и $Li_2O$ в расплаве $B_2O_3$·BaO по технологии, изложенной в [282].

При ТМ анализе для данного феррита ТГ(М) кривая показала весовой скачок в области температуры Кюри вследствие прекращения магнитного взаимодействия между ферритом и приложенным полем. По положению пика ДТГ(М) была определена температура Кюри литиевого феррита, равная 632 °С. Данное значение соответствует литературным данным для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [283]. При температуре Кюри на кривой ДСК можно наблюдать эндотермический пик, который обусловлен магнитокалорическим эффектом [222].

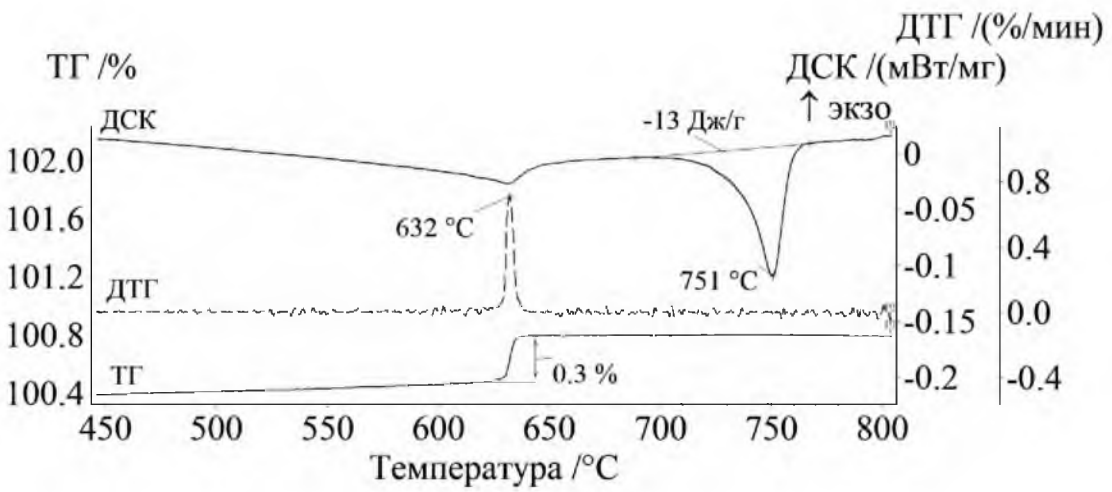



Рисунок 2.20 – Результаты термомагнитометрического и ДСК анализа монокристаллического литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

Рассмотрим природу эндотермического пика при ~751 °С. Известно, что литиевый феррит со шпинельной структурой характеризуется наличием двух кристаллических форм [161]: упорядоченная шпинельная фаза α-$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с примитивной кубической ячейкой, где параметр решетки $a$ = 8.337 Å, при которой ионы $Li^+$ и $Fe^{3+}$ выстраиваются в соотношении 1:3 в октаэдрических позициях вдоль направления; разупорядоченная фаза β-$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с гранецентрированной кубической структурой с $a$ = 8.333 Å, в которой ионы $Fe^{3+}$ и $Li^+$ распределены в октаэдрических позициях беспорядочным образом. При температуре 750–755 °С происходит фазовый переход «порядок–беспорядок».

Таким образом, пик ДСК, который наблюдается на рисунке 2.20 при ~751 °С, соответствует фазовому переходу α→β в $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Данный вывод подтверждается обратимым характером этого перехода, когда при охлаждении образца наблюдается обратный экзотермический ДСК пик, но несколько смещенный в область более низких температур вследствие температурного гистерезиса.

По величине энтальпии α→β перехода можно оценить степень упорядочения структуры литиевой шпинели, то есть количество упорядоченной α фазы в исследуемых образцах. Полученное значение 13 Дж/г удовлетворительно согласуется с литературными данными для литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [283].

На рисунке 2.21 представлены результаты термического анализа поликристаллического литиевого феррита, полученного в ходе выполнения данной работы. Поведение кривых для данного феррита очень схожее с приведенными выше результатами для монокристалла.

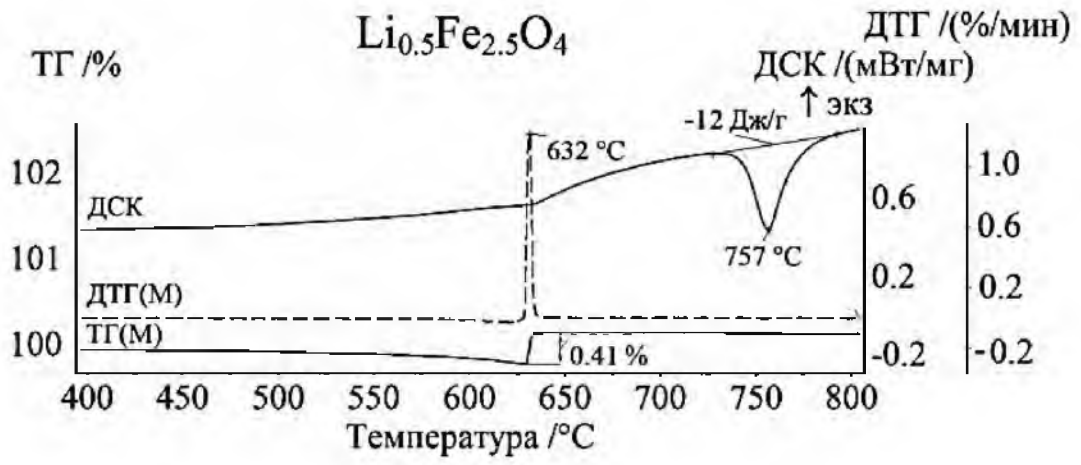



Рисунок 2.21 – Результаты термомагнитометрического анализа поликристаллического литиевого феррита

На рисунке 2.22 приведены кривые ДТГ(М) для образцов состава $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ (рисунок 2.22а) и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ (рисунок 2.22б), которые были получены по керамической технологии при режимах синтеза, соответствующих получению максимально однофазного конечного продукта. Как можно видеть, с увеличением содержания цинка или титана интенсивности пиков понижаются, а положения максимумов смещаются в область более низких температур.

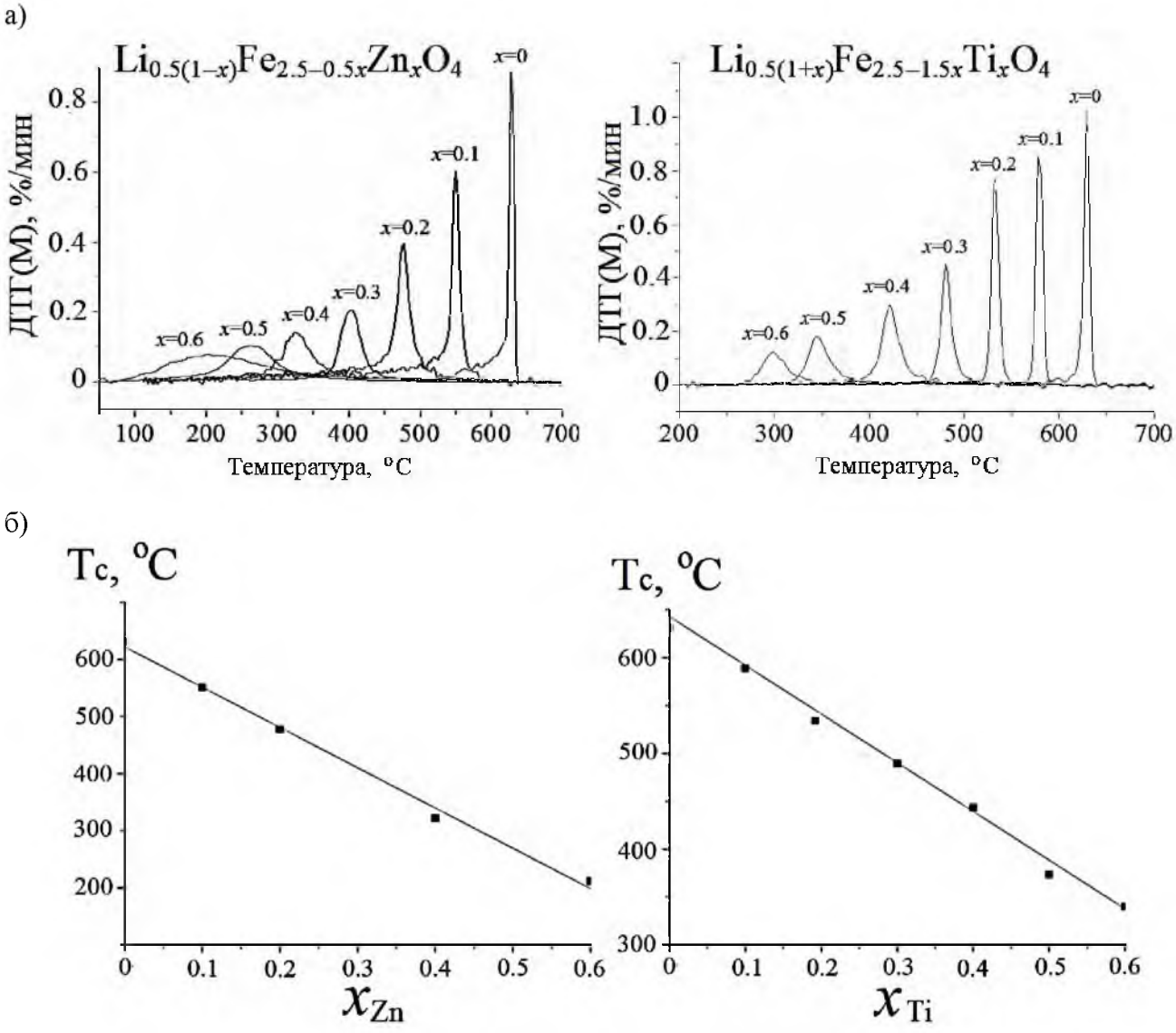



Рисунок 2.22 – ДТГ(М) кривые и распределение температуры Кюри для литий-цинковых (а) и литий-титановых (б) ферритов

Известно, в литиевой феррите ионы титана замещают октаэдрические позиции в катионной подрешетке, а ионы цинка тетраэдрические [9]. Наблюдаемое снижение интенсивности пиков ДТГ(М) является результатом диамагнитного замещения катионов железа, ослабляющим косвенное обменное взаимодействие между магнитными катионами. По

положению максимумов каждой кривой ДТГ(М) определены температуры Кюри для литий-замещенных ферритов с $x$=0; 0.1; 0.2; 0.3, 0.4; 0.5, 0.6 (рисунок 2.22 б).

Введение цинка и титана в чистый литиевый феррит приводит к изменению намагниченности насыщения ($\sigma_S$) образцов. Поэтому при ТМ измерениях кривые ТГ показывают разную величину аппаратного весового скачка в зависимости от намагниченности образцов. На рисунке 2.23 показано, что с увеличением $\sigma_S$ прирост веса $\Delta H_{ТГ}$ увеличивается линейно. Используя полученные результаты по $\Delta H_{ТГ}$ для каждого феррита, были построены калибровочные кривые, которые показаны на рисунке 2.24. Такие кривые могут служить для количественной оценки концентрации ферритовой фазы в образце.

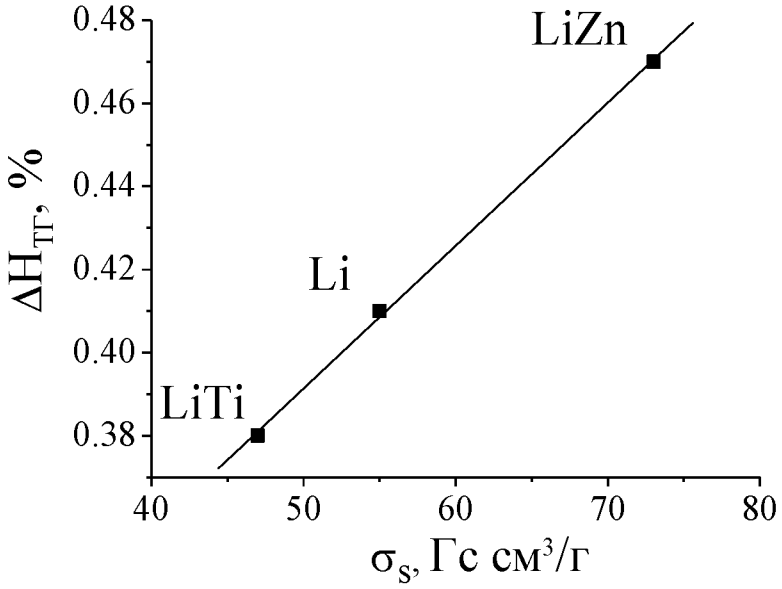



Рисунок 2.23 – Зависимость высоты аппаратного изменения веса при ТМ измерениях в поле ~5 Э от намагниченности ферритового образца

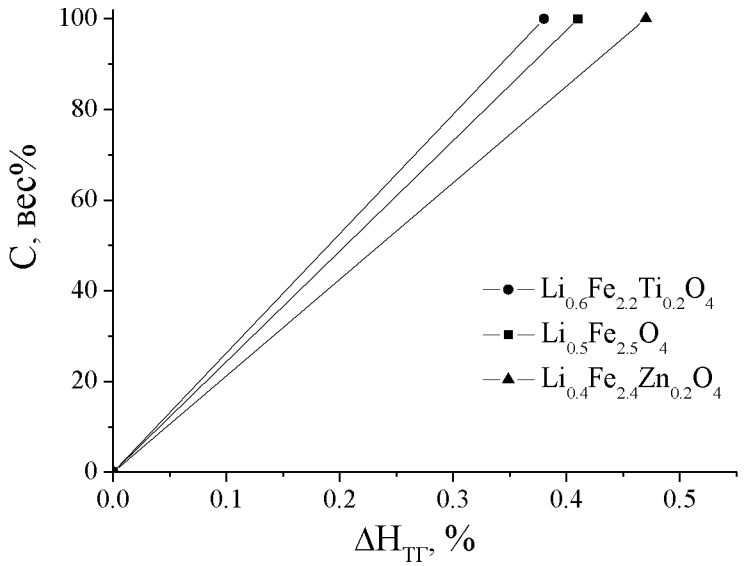



Рисунок 2.24 – Зависимость концентрации ферритовой фазы от высоты аппаратного изменения веса при ТМ измерениях в поле ~5 Э

С помощью аппроксимации зависимостей высоты ($I$) пиков ДТГ(М) и их полуширины ($U$) от значения молярного содержания $x$ для каждого литий-замещенного феррита были получены следующие выражения:

$$I = 0.9\exp[-4.9x_{\mathrm{Zn}}],\quad U = 7.3\exp[5.0x_{\mathrm{Zn}}]; \tag{2.17}$$

$$I = 1.1\exp[-2.9x_{\mathrm{Ti}}],\quad U = 5.4\exp[2.9x_{\mathrm{Ti}}] \tag{2.18}$$

В пределах $0 \leq x \leq 0.6$, для литий-цинковой и литий-титановой феррошпинелей произведение $I{\cdot}U$ в выражениях (2.17) и (2.18) постоянно и составляет 6.9 и 5.9 соответственно. Постоянство данного соотношения указывает на то, что уширение магнитно-фазового перехода зависит от интенсивности пика ДТГ(М). Таким образом, ширина пиков ДТГ(М) связана с их интенсивностями соотношениями: $U = 6.9/I$ – для LiZn и $U = 5.9/I$ – для LiTi ферритов.

Для выяснения разрешающей способности ТМ метода по фазовому анализу исследуемых ферритов было проведено сравнение их термомагнитометрических данных с данными РФА анализа. Рассмотрим, например, LiTi ферриты состава $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ с параметрами решетки 8.330 Å для $x$=0 и 8.348 Å для $x$=0.6 (см. рисунок 2.10). Температурное положение пиков ДТГ(М) при таких же значениях $x$ равно соответственно 630°С и 300°С. Таким образом, относительное изменение параметра решетки составляет ~0.2 %, тогда как относительное смещение температурного положения пика ДТГ(М) равно 52 %.

Аналогичные оценки были сделаны для LiZn феррита. При $x$=0 (8.330 Å) и $x$=0.6 (8.410 Å) относительное изменение параметра решетки составило ~ 1 % , в то время как смещение пика ДТГ(М) с 630°С до 220°С составило ~ 65 %.

Таким образом, разрешающая способность термомагнитометрического метода идентификации фазового состава замещенных литиевых ферритов более чем на два с половиной порядка выше, чем у метода рентгенофазового анализа. Вследствие снижения намагниченности феррита с увеличением $x$ чувствительность ТМ метода при $x$ ~ 0.6 снижается примерно на порядок. В случае необходимости данный недостаток можно устранить увеличением напряженности внешнего магнитного поля. Но поскольку в СВЧ ферритах литиевой группы концентрации вводимой замещающей примеси, как правило, не превышают значения $x$=0.4, то нет особой необходимости изменять условия термомагнитометрических измерений при анализе исследуемых в работе литий-замещенных ферритов.

С этих соображений нами был разработан метод контроля фазовой гомогенности литий-замещенных ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри при ТМ измерениях.

Возможности метода ТМ были продемонстрированы при оценке фазового состава продуктов синтеза на примере образования литий-замещённых цинком или титаном феррошпинелей составов $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ и $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$, полученных при разных режимах

синтеза. Образцы *А* были получены путем одноэтапного синтеза без дополнительных операций. Образцы *Б* были просинтезированы в течение длительного времени с обязательным включением операций промежуточного помола и последующего компактирования через каждые 120 минут обжига с целью получения гомогенных по фазовому составу образцов. Более подробные результаты исследования данных образцов приводятся в п. 3.3 и 3.4.

Результаты РФА анализа, представленные в таблице 2.3, показали, что все наблюдаемые рефлексы принадлежат шпинельным фазам. По наличию сверхструктурных рефлексов анализ может достаточно хорошо просчитать наличие чистого литиевого феррита, что отчетливо видно для образцов *А*. Образцы *Б* содержат одну фазу, соответствующую заданному составу.

Таблица 2.3 – Результаты РФА анализа образцов с различной фазовой гомогенностью

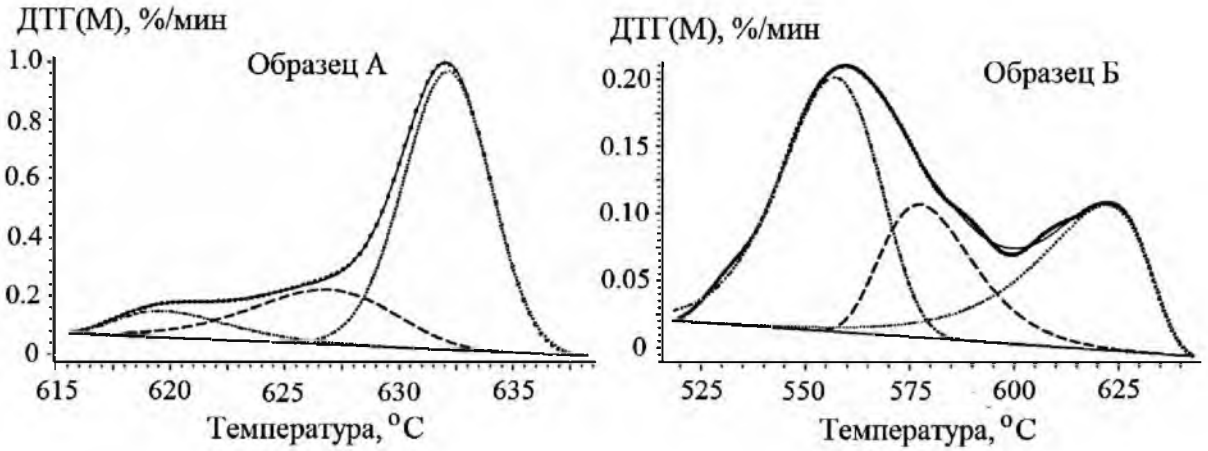
| LiZn феррит | | | LiTi феррит | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Тип образца | Фазы | Концентрация фазы, вес% | Тип образца | Фазы | Концентрация фазы, вес% |
| *А* | $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ | 88 | *А* | $Li_{0.525}Fe_{2.425}Ti_{0.05}O_4$ | 14 |
| | $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 12 | | $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 86 |
| *Б* | $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ | 100 | *Б* | $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ | 100 |

Таблица 2.4 – Результаты ТМ анализа образцов с различной фазовой гомогенностью

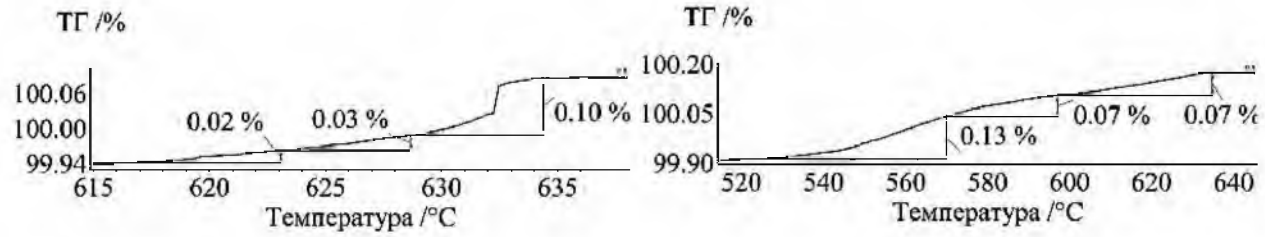
| LiZn феррит | | | | | LiTi феррит | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Тип образца | № пика | Позиция пика, °С | Площадь пика, % | $X_{Zn}$ | Тип образца | № пика | Позиция пика, °С | Площадь пика, % | $X_{Ti}$ |
| *А* | 1 | 472 | 39.2 | 0.21 | *А* | 1 | 620 | 8.5 | 0.02 |
| | 2 | 508 | 30.7 | 0.17 | | 2 | 627 | 22.5 | 0.01 |
| | 3 | 553 | 17.3 | 0.07 | | 3 | 632 | 69.0 | 0 |
| | 4 | 623 | 12.8 | 0 | | | | | |
| *Б* | 1 | 479 | 60.9 | 0.28 | *Б* | 1 | 557 | 46.6 | 0.14 |
| | 2 | 502 | 17.5 | 0.18 | | 2 | 577 | 22.6 | 0.1 |
| | 3 | 551 | 8.3 | 0.11 | | 3 | 622 | 30.8 | 0.02 |
| | 4 | 595 | 3.3 | 0.05 | | | | | |

Результаты ТМ измерений для LiTi феррита, представленные на рисунке 2.25, показали наличие сложных пиков ДТГ(М) практически для всех образцов, что говорит о наличии в них нескольких магнитных фаз. Разделив эти сложные пики на составляющие с помощью программного обеспечения Peak Separation (Netzsch), позволяющей проводить анализ сложных пиков, можно оценить количество присутствующих магнитных фаз с определенной температурой Кюри для каждого образца путем сравнения положения пиков с контрольными образцами. Результаты такого анализа для LiZn и LiTi ферритов представлены в таблице 2.4.

а)




б)




\

Рисунок 2.25 – ДТГ(М) (а) и ТГ(М) (б) кривые для LiTi феррита с различной фазовой гомогенностью: сплошные линии – экспериментальные кривые, пунктирные – результат разложения

Как было показано в наших работах [284-288] по апробации данного метода, численные значения площадей пиков можно связать с количественным содержанием каждой фазы. Результаты ТМ анализа, представленные в таблице 2.4 показали, что и для образцов Б не наблюдается полная гомогенность состава конечного продукта синтеза (иной результат показывает РФА анализ).

Таким образом, комплексный анализ ТГ(М) и ДТГ(М) кривых позволяет получить результаты о гомогенности фазового состава исследуемых образцов более корректно.

## 2.7 Исследование микроструктуры ферритов методами Брунауэра-Эммета-Теллера, лазерной дифракции и микроскопии

Средний размер частиц исследуемых ферритовых порошков исследовали методами оценки удельной поверхности порошков методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и гранулометрического состава методом лазерной дифракции.

В настоящей работе удельная поверхность ферритовых порошков определялась по тепловой десорбции азота с помощью анализатора «Сорбтометр М» (ЗАО Катакон), позволяющего измерять удельную поверхность в диапазоне (0.1–2000) $м^2/г$ и с относительной погрешностью 2–5%.

Средний размер частиц порошка определяли при помощи уравнения [289]:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_{ср.\,уд.}}, \tag{2.19}$$

где ρ – плотность образца; $S_{ср.уд.}$ – среднее значение величины удельной поверхности по нескольким измерениям. Измерения удельной поверхности проводились по трём образцам для каждого состава.

Для определения размеров ферритовых порошков также был применен метод лазерной дифракции, основанный на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. В лазерной дифракции расчет распределения частиц по размерам производят по теории светорассеяния Ми с использованием модели сферы эквивалентного объема.

Для исследования дисперсности ферритовых порошков в работе был использован лазерный анализатор размеров частиц SHIMADZU SALD-7101, расположенного в Центре коллективного пользования Томского политехнического университета. Диапазон измерения частиц от 0.01 до 300 микрон.

Микроструктура образцов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 фирмы HITACHI (Япония), расположенного в Центре коллективного пользования Томского политехнического университета и с помощью растрового электронного микроскопа Phillips 515, расположенного в Центре коллективного пользования Томского государственного университета.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме были проведены исследования нанорельефа поверхности ферритовых образцов с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Россия), расположенного в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН г. Новосибирска.

### 2.8 Измерение плотности и пористости ферритовых образцов

Расчет теоретической плотности проводился с помощью данных рентгенофазового анализа с использованием следующего выражения:

$$\rho_T = \frac{1}{\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{M_3}{\rho_3} + \ldots + \frac{M_n}{\rho_n}} \quad (2.20)$$

где $M_n$ – доля вещества отдельной фазы, определяемой РФА анализом, $\rho_n$ – табличная плотность отдельных фаз.

Плотность и пористость экспериментальных образцов оценивалась методом гидростатического взвешивания с использованием весов Shimadzu AUW220D. При этом, плотность образца рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{m_в \cdot \rho_{ж}}{m_в - m_{ж}}, \quad (2.21)$$

где $\rho_ж$ – плотность жидкости; $m_в$ – вес сухого образца на воздухе; $m_ж$ – вес образца при гидростатическом взвешивании в жидкости (в нашем случае, в этиловом спирте).

Выражение (2.21) справедливо для определения плотности материала без системы открытых пор. В ином случае образец должен быть вымочен в используемой жидкости до стадии постоянства веса с целью нивелирования погрешности, вносимой открытыми порами. В этом случае плотность и открытая пористость образца определяется выражениями:

$$\rho_э = \frac{m_в \cdot \rho_{ж}}{m_в^{ж} - m_{ж}}, \quad (2.22)$$

$$\theta = \frac{m_в^{ж} - m_{ж}}{m_в - m_{ж}} \quad (2.23)$$

где $m_в^{ж}$ – вес образца на воздухе, насыщенного жидкостью. Полная пористость определяется через отношение экспериментальной плотности к теоретической плотности:

$$\theta_п = 1 - \frac{\rho_э}{\rho_т} \quad (2.24)$$

### 2.9 Измерения электромагнитных свойств образцов

#### 2.9.1 Методика измерения электрической проводимости

Исследования электромагнитных свойств исследуемых образцов включали измерения электрической проводимости, намагниченности насыщения и поля магнитной анизотропии, магнитной проницаемости.

Исследование электрической проводимости осуществляли с помощью двухконтактного метода (рисунок 2.26) [290], при котором серебряные электроды наносились методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5 на торцевые стороны ферритовых

образцов, выполненных в форме таблеток. Материал и метод нанесения электродов были выбраны с целью получения термостойких невыпрямляющих ("омических") измерительных контактов.

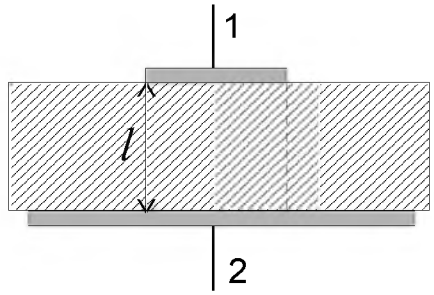



Рисунок 2.26 – Двухконтактная схема измерения электрической проводимости

В этом случае удельная электрическая проводимость и электрическое сопротивление вычисляется с помощью формул:

$$\sigma = \frac{I \cdot d}{U \cdot S}, \qquad \rho = \frac{1}{\sigma} \tag{2.25}$$

где: $U$ – напряжение между электродами, $I$ – ток электрической проводимости, $S$ – площадь поперечного сечения; $d$ – расстояние между электродами (толщина образца).

Блок-схема стенда для измерения электропроводности представлена на рисунке 2.27. Температурные измерения токов электрической проводимости в интервале температур (20–280) °С производились при помещении образца в измерительную ячейку с нагревательным элементом, температура которого регулировалась источником постоянного тока с терморегулятором ВАРТА ТП-403.

Напряжение на измерительные электроды подавалось от источника питания постоянного тока Б5-31. Температура образца во время нагрева измерялась при помощи термопары хромель-алюмель, свободные концы которой находились в термосе с тающим льдом при $T$=0 °С. Ток электрической проводимости измерялся при помощи измерительного моста LCR-819.

а) б)

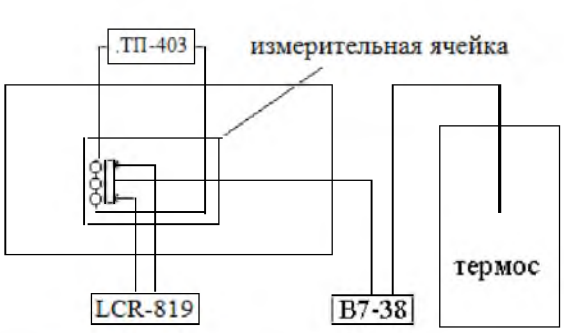





Рисунок 2.27 – Блок-схема (а) и вид (б) экспериментального стенда для измерения электрической проводимости

### 2.9.2 Методика измерения магнитных свойств

Значение величины статической начальной проницаемости ($\mu_o$) определялась в тороидальных образцах с помощью прецизионного измерителя LCR типа Agilent E4980A Центра радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов Национального исследовательского Томского государственного университета.

Намагниченность насыщения образцов оценивалась с помощью магнитометра Н–04, который имеет следующие характеристики: диапазон намагничивающего поля (0.05–6) Т; длительность импульса – 18 мс; частота дискретизации – до 200 kГц; чувствительность по уровню сигнала – 6.25 мкВ. Данный прибор одновременно регистрирует временную зависимость напряженности импульсного магнитного поля и магнитную восприимчивость исследуемого магнитного образца. При этом образец помещается внутрь индукционного датчика, который находится внутри соленоида в области максимально однородного поля. Программное обеспечение к прибору позволяет вычислить полевую зависимость намагниченности при помощи численного интегрирования полевой зависимости восприимчивости. Для данных измерений ферритовые образцы были изготовлены в форме параллелепипедов с размерами 2x3x12 мм.

Перед проведением измерений экспериментальных образцов магнитометр был откалиброван с помощью измерений эталонных образцов, намагниченность которых близка к намагниченности исследуемых образцов. Для этого была произведена оценка нормирующего коэффициента шкалы намагниченности по формуле:

$$K_M = \frac{E_э}{M_э \cdot \rho_э \cdot m_э}, \tag{2.26}$$

где $E_э$ – величина сигнала намагниченности в единицах АЦП, $M_э$ – удельная намагниченность никеля (57.5 Гс·см$^3$/г), $\rho_э$ – плотность никеля (8.897 г/см$^3$); $m_э$ – масса эталона в граммах. Затем намагниченность насыщения исследуемых образцов рассчитывали с помощью выражения:

$$M_S = E_ф \cdot K_M \cdot \frac{\rho_э}{\rho_ф} \cdot \frac{m_э}{m_ф}, \tag{2.27}$$

где $E_ф$, $\rho_ф$, $m_ф$ – соответственно величина сигнала намагниченности, плотность и масса исследуемого образца.

Значение поля анизотропии может быть оценено, как с помощью обработки кривых намагничивания с использованием закона приближения намагниченности к насыщению, так и непосредственно по положению сингулярной точки производных намагниченности

по полю высших порядков. В первом случае поле магнитной анизотропии может быть оценено на основе использования закона приближения намагниченности к насыщению:

$$M/M_S=1 - 8/105\cdot(H_A/H_o)^2 + \chi\cdot H_o, \quad (2.28)$$

$$M/M_S=1 - 1/15\cdot(H_A/H_o)^2 + \chi\cdot H_o, \quad (2.29)$$

где $M/M_S$ – отношение значения намагниченности в поле $H_o$ к намагниченности насыщения; $H_o$ - величина намагничивающего поля; $H_A$ – величина поля анизотропии, $\chi$ – восприимчивость парапроцесса в полях больших полей технического насыщения.

Во втором случае, программное обеспечение магнитометра Н-04 позволяет непосредственно получать полевые зависимости второй производной намагниченности по полю $d^2M/dH^2$ и, таким образом, измерять величину $H_A^{эфф}$. Такая обработка позволяет корректно оценить значения поля анизотропии для кубических ферримагнетиков с анизотропией типа «ось легкого намагничивания». Производные более высокого порядка могут быть получены при дальнейшей обработке экспериментальных данных с использованием, например, программы ”ORIGIN”.

### 2.10 Выводы по главе 2

1. Нагрев ферритовых образцов в условиях обработки высокоэнергетическим пучком ускоренных электронов налагает особые требования к проведению экспериментальных исследований, которые заключаются в использовании специальной термостатированной ячейки для расположения обрабатываемых образцов и применении трехэлектродной термопары для подавления наводок, создаваемых инжектируемым зарядом, а также введении измерительного спая термопары на глубину $0.3R$ от поверхности облучаемого со стороны электронного пучка ферритового образца [242-244, 247].

2. Большое разнообразие шпинельных соединений, образование которых возможно при синтезе литий-замещенных ферритов $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$, делает практически невозможным корректный рентгенофазовый анализ шпинельного состава реакционных смесей. Это обусловлено тем, что при наличии в исследуемом образце нескольких шпинельных фаз, включая промежуточные соединения, которые имеют одинаковый тип и близкие значения параметров решетки, отражения от плоскостей таких фаз при снятии дифрактограмм сливаются в единые рефлексы. При отсутствии признаков расщепления рефлексов корректно идентифицировать и количественно определить фазовый состав практически невозможно [284, 285].

3. Для анализа магнитно-фазовых превращений при получении ферритов был использован метод термомагнитометрии, который представляет собой метод термогравиметрического анализа с приложенным на образцы магнитным полем. Показано, что термомагнитометрический метод позволяет более точно определить температуру магнитных фазовых переходов в точке Кюри в литиевых ферритах, следовательно, он может более полно характеризовать количество магнитных фаз, присутствующих в образцах. Однако комплексный анализ с использованием как рентгенофазового, так и термомагнитометрического методов будет наиболее оптимальным в случае формирования при синтезе ферритов немагнитных и слабомагнитных фаз [284, 285].

4. На основе термомагнитометрического метода была разработана методика оценки фазовой гомогенности ферритов. На примере образцов литий-замещенных феррошпинелей с различной фазовой гомогенностью показана высокая разрешающая способность метода термомагнитометрии для оценки фазовой гомогенности и фазового состава синтезируемых образцов [286-288].

5. Для ферритов состава $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$, где $x$=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6, с помощью термомагнитометрического анализа осуществлена идентификация магнитных фазовых переходов в точке Кюри. Эти данные являются базовыми при оценке фазовой гомогенности литий-замещенных ферритов [285, 291-294].

6. Для обеспечения достоверности экспериментальных результатов рекомендуется проводить многократные эксперименты со статистической обработкой данных.

## Глава 3 Твердофазное взаимодействие в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при термическом нагреве

При решении основных задач настоящей работы необходимо было провести дополнительные исследования некоторых вопросов, связанных: с изучением характеристик исходных порошков, используемых для получения ферритов, поскольку их предыстория играет роль в протекании твердофазных процессов; с изучением процессов, протекающих при изотермическом и неизотермическом нагреве смесей исходных реагентов в лабораторной печи, включая исследования влияния скорости нагрева и степени компактирования смесей на характер твердофазных взаимодействий.

Таким образом, в настоящей главе исследуются микроструктура исходных порошков $Fe_2O_3$, $Li_2CO_3$, ZnO, $TiO_2$ и их смесей с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, методов БЭТ и лазерной дифракции. Также исследованы процессы твердофазного взаимодействия в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ с помощью термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

В настоящей главе путем кинетического анализа синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов. По результатам моделирования получены кинетические параметры, включающие энергию активации процесса, твердофазного взаимодействия в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$.

Дальнейшая цель исследования заключалась в изучении высокотемпературного изотермического синтеза литий-цинковых и литий-титановых ферритов с различным замещением по цинку и титана с целью получения предельно гомогенных по фазовому составу (монофазных) ферритов, которые могли бы служить контрольными образцами при проведении радиационно-термических экспериментов.

### 3.1 Микроструктурный и термический анализы компонентов реакционных смесей

#### 3.1.1 Рентгенофазовый анализ исходных порошков

На рисунке 3.1 представлены дифрактограммы для исходных реагентов, используемых в работе для получения литиевых ферритов: $\alpha$–$Fe_2O_3$ (PDF № 40-142), $Li_2CO_3$ (PDF № 66-941), ZnO (PDF № 26-170) и $TiO_2$ (PDF № 82-656). Пики при $2\theta \approx 30.3°$, 43° для дифрактограммы $Fe_2O_3$ соответствуют шпинельной фазе $\gamma$–$Fe_2O_3$ (PDF № 79-196), которую обычно добавляют в небольшом количестве ~1 вес.% в оксид железа для производства литиевых ферритов. С помощью программы «Powder Cell» определены структурные параметры, размер областей

когерентного рассеяния (ОКР) и величины внутренних упругих микронапряжений $\Delta d/d$ исследованных порошков. Эти данные сведены в таблицу 3.1.

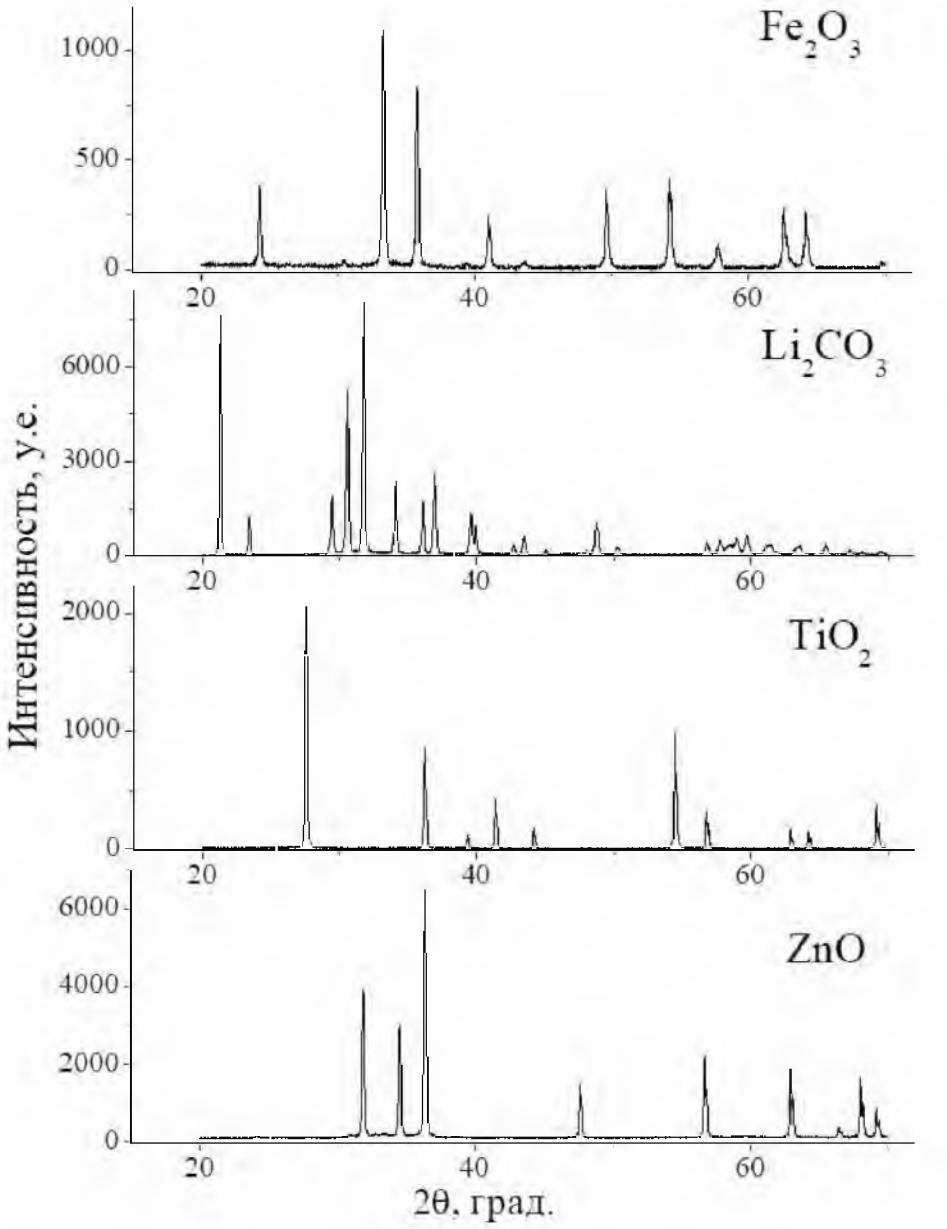



Рисунок 3.1 – Дифрактограммы исходных реагентов

Таблица 3.1 – РФА данные исходных порошков

| Состав | Параметр решетки, Å | ОКР, нм | $\Delta d/d \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|
| $\alpha$–$Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.033; $c$=13.753 | 89 | 0.6 |
| $Li_2CO_3$ | $a$=8.259; $b$=4.974; $c$=6.198 | 159 | 0.3 |
| ZnO | $a$= $b$=3.248; $c$=5.207 | 81 | 1.5 |
| $TiO_2$ | $a$= $b$=4.594; $c$=2.959 | 74 | 0.4 |
| $\gamma$–$Fe_2O_3$ | $a$=$b$=$c$=8.344 | 42 | 1.5 |

### 3.1.2 Микроструктурный анализ исходных порошков

На рисунках (3.2–3.5) представлены СЭМ изображения микроструктуры порошков исходных реагентов. Из представленных изображений видно, что исследуемые порошки содержат как отдельные частицы, так и агломераты произвольной формы.

Микроструктура порошка оксида железа характеризуется наличием частиц сферической формы, размер которых находится в диапазоне от 0.2 до 5 мкм. Частицы сильно вытянутой формы наблюдались у порошка карбоната лития со средним размером частиц 50 мкм, в то время как морфология частиц оксида цинка и оксида титана характеризовалась наличием очень мелких частиц чешуйчатой формы.

Результаты исследования дисперсности исследуемых порошков, полученные методом лазерной дифракции, представлены на рисунках (3.6–3.9). Основные характеристики распределений частиц по размерам представлены в таблице 3.2.

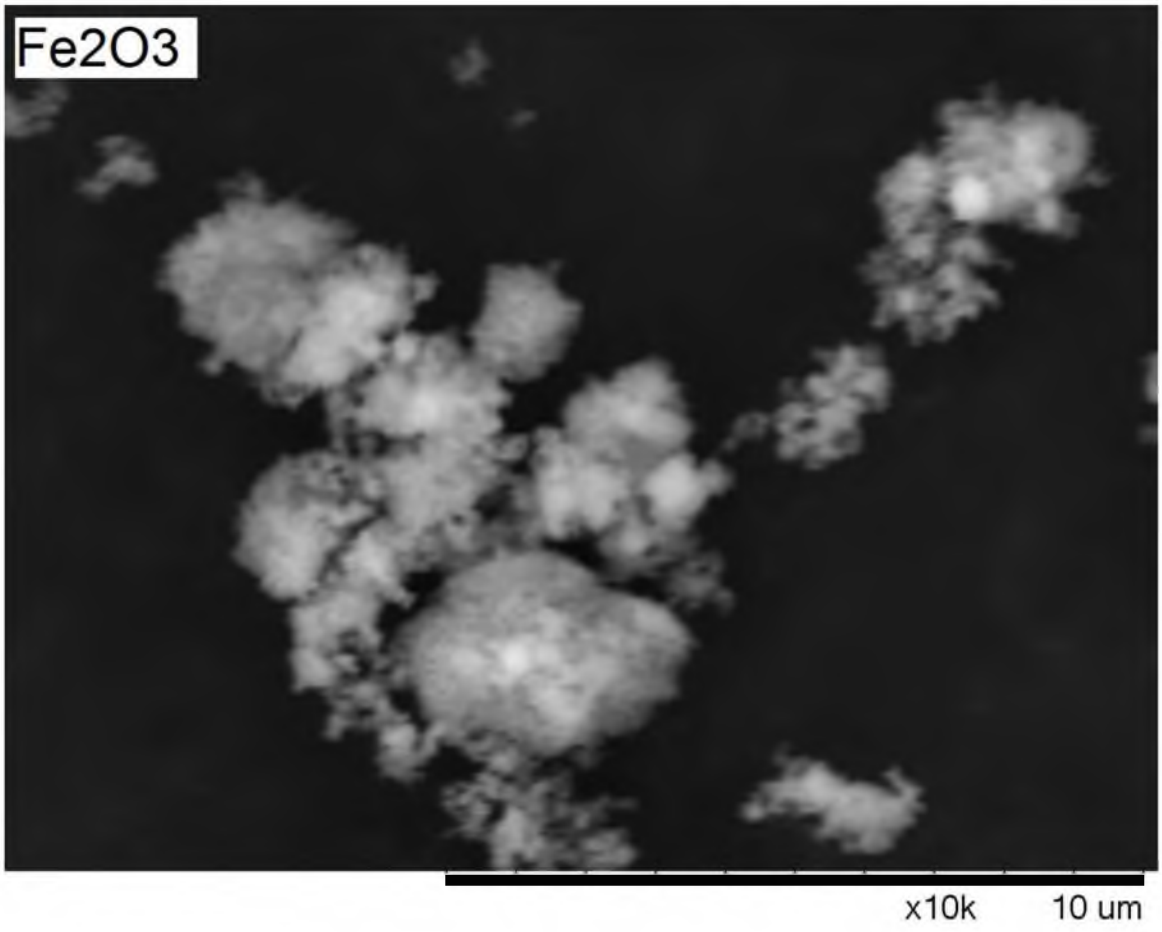



Рисунок 3.2 – Микрофотографии исходных частиц $Fe_2O_3$

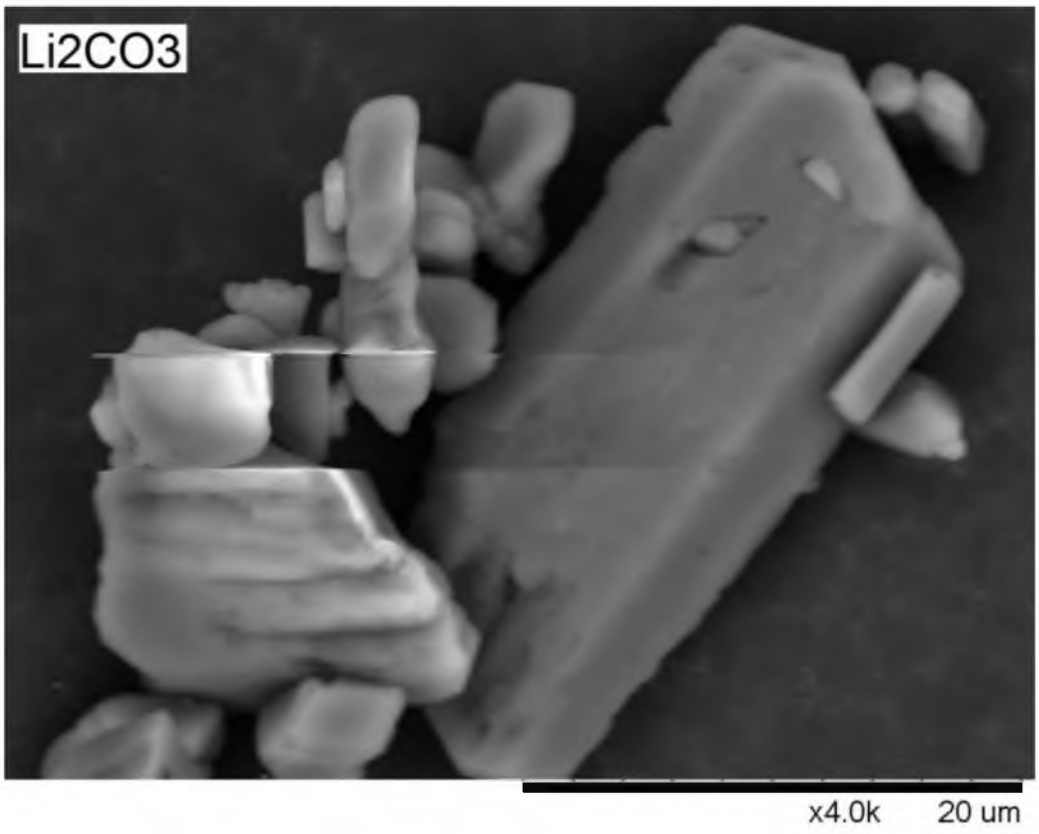



Рисунок 3.3 – Микрофотографии исходных частиц $Li_2CO_3$

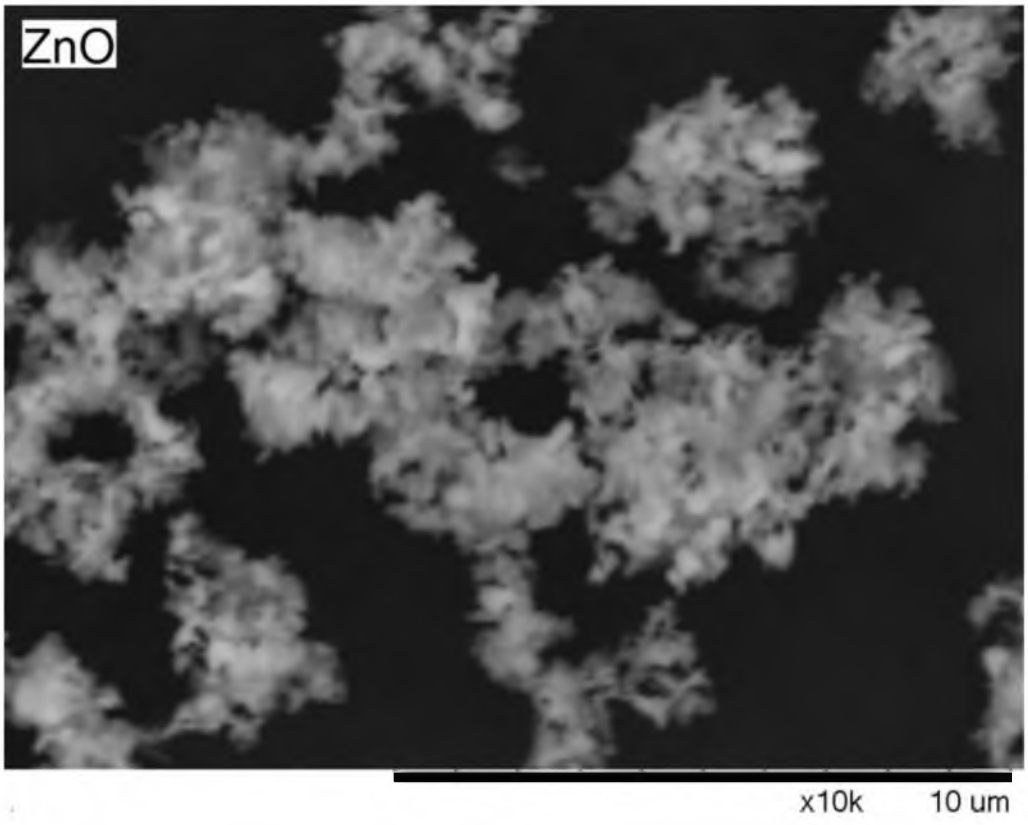



Рисунок 3.4 – Микрофотографии исходных частиц ZnO

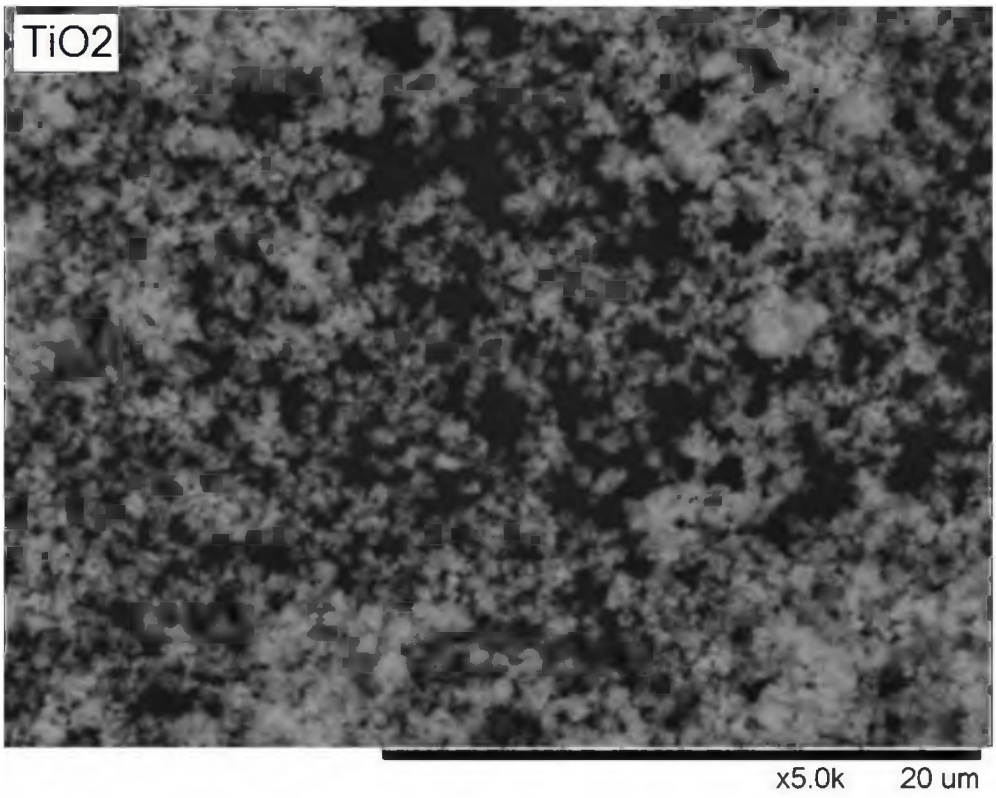



Рисунок 3.5 – Микрофотография исходных частиц $TiO_2$

Результаты лазерной дифракции представлены как дифференциальное распределение частиц в виде гистограммы, в которой высота столбика соответствует объемной доле фракции с размером частиц *D*, лежащем в некотором интервале. Интегральное распределение описывается графиком, в котором по оси X откладывается размер частиц, а по оси Y объемная доля частиц с размером менее *D*. При использовании метода лазерной дифракции средним размером является значение диаметра эквивалентной сферы – это диаметр сферы, которая имеет такой же объем или вес, что и реальная частица.




Рисунок 3.6 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для $Fe_2O_3$

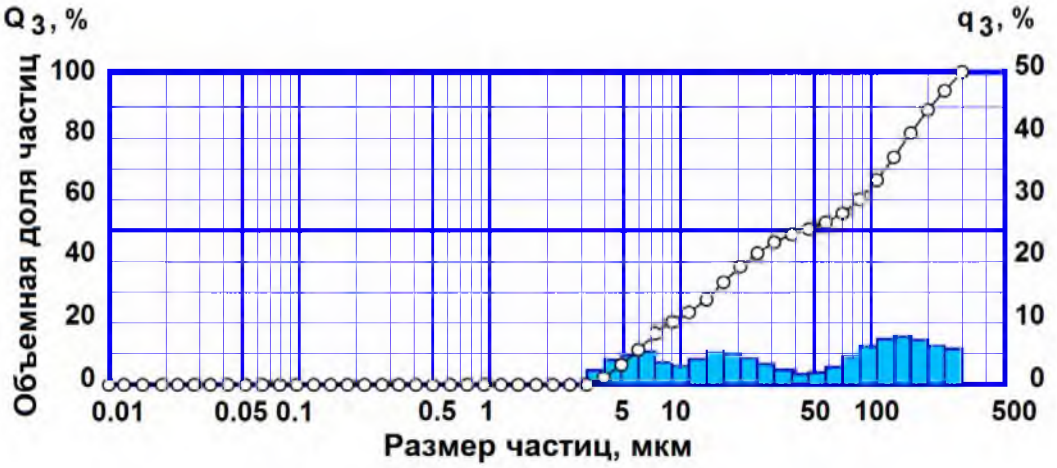



Рисунок 3.7 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для $Li_2CO_3$

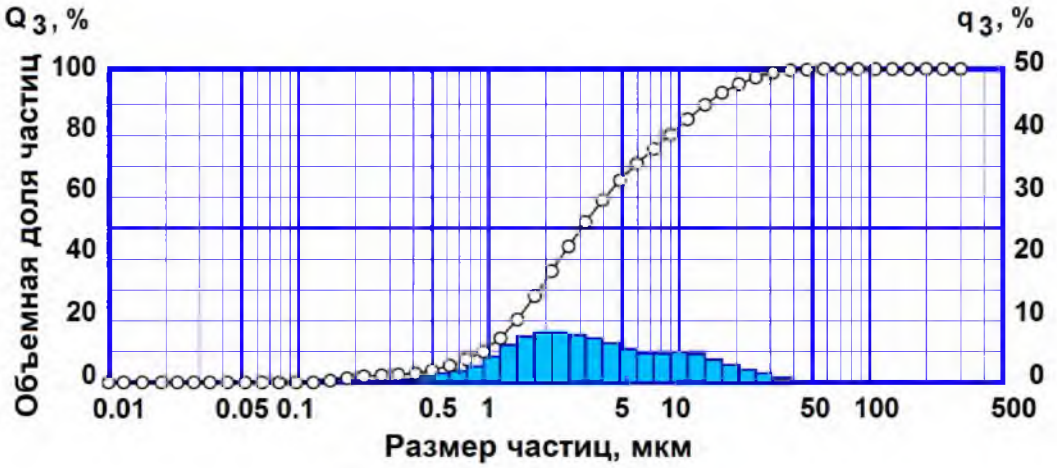



Рисунок 3.8 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для ZnO

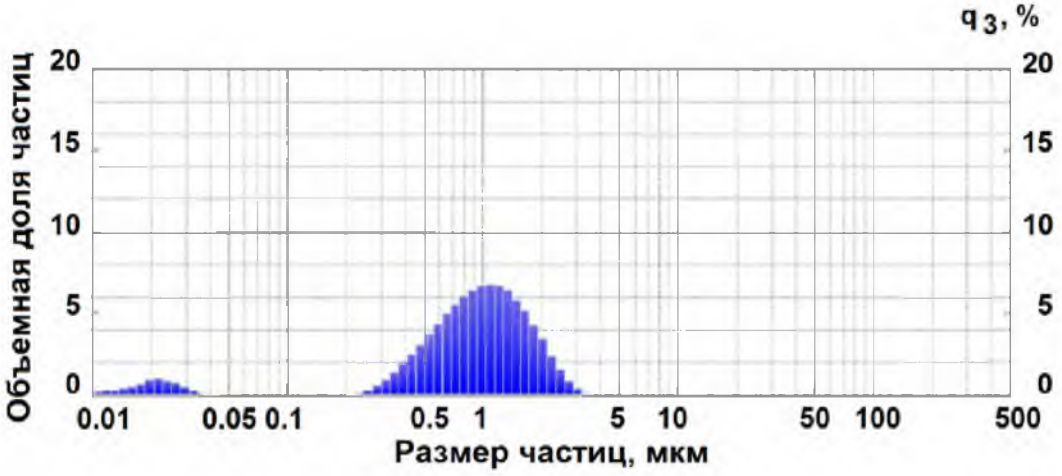



Рисунок 3.9 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для $TiO_2$

Таблица 3.2 – Характеристики распределения частиц по размерам

| Образец | $D_{10}$, мкм | $D_{50}$, мкм | $D_{90}$, мкм |
|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | 0.48 | 12.12 | 25.60 |
| $Li_2CO_3$ | 5.66 | 47.19 | 212.85 |
| ZnO | 0.93 | 3.11 | 14.59 |
| $TiO_2$ | 0.50 | 1.02 | 1.86 |

Примечание – $D_{10}$, $D_{50}$, $D_{90}$ – диаметр, который не превышает соответственно 10, 50 и 90 % частиц

Как видно из рисунка 3.6 порошок оксида железа характеризуется бимодальным распределением по размеру частиц с мелкодисперсными частицами в диапазоне (0.2–3) мкм и значительной долей крупных частиц в диапазоне (3–40) мкм. Средний размер частиц составил ~ 12 мкм.

Порошок карбоната лития со средним размером частиц ~ 47 мкм имеет широкое распределение по размерам, состоящее из двух значительных фракций частиц в диапазонах (3–50) мкм и (50–300) мкм. Оксид цинка имеет распределение с центром ~ 2 мкм и с большим плечом к более высоким размерам частиц. Средний размер ZnO составил ~ 3 мкм.

Порошок оксида титана характеризуется наличием двух фракций с разным размером частиц. Частицы первой фракции имеют нанодисперсный диапазон, в то время как частицы из второй фракции имеют мономодальное распределение с центром ~ 1 мкм.

В целом результаты лазерной дифракции показали схожий результат с микроскопическим анализом исследуемых порошков. Ясно, что крупные частицы, выявленные с помощью лазерной дифракции, есть результат агломерирования более мелких частиц, которые можно наблюдать с помощью СЭМ анализа.

Измерения величины удельной поверхности методом БЭТ, значения которых представлены в таблице 3.3, проводились по трём образцам для каждого порошка. Измерения проводились при нагревании образца в токе смеси газов (гелий+азот) при 120°С в течение 30 минут. Средний размер частиц определяли при помощи уравнения (2.19).

Таблица 3.3 – Результаты исследования размеров частиц методом БЭТ

| Образец | $S_{уд.}$, $м^2/г$ | $D$, мкм |
|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | 8.72 | 0.13 |
| $Li_2CO_3$ | 1.53 | 1.86 |
| ZnO | 4.96 | 0.22 |
| $TiO_2$ | 7.33 | 0.19 |

Результаты, полученные по методу БЭТ, показали значительно меньшие размеры частиц порошков по сравнению с другими методами. Очевидно, это связано с различной

формой частиц, степенью агрегации и пористости частиц порошков, что может давать заниженный результат в оценке размера частиц порошков.

### 3.1.3 Термический анализ исходных порошков

На начальном этапе выполнения работы был проведен отдельный термический анализ порошков $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$, применяемых в качестве основных исходных реагентов для получения литиевых ферритов. Термограммы были получены в термическом анализаторе при скорости нагрева 5 °С/мин.

На рисунке 3.10 показаны ТГ/ДСК кривые для порошка оксида железа, из которого видно практическое отсутствие весовых эффектов на ТГ кривой до 800 °С. Однако на ДСК кривой можно наблюдать небольшой эндотермический эффект при 677 °С. Известно, что α модификация оксида железа является очень слабым ферромагнетиком (антиферромагнетиком).

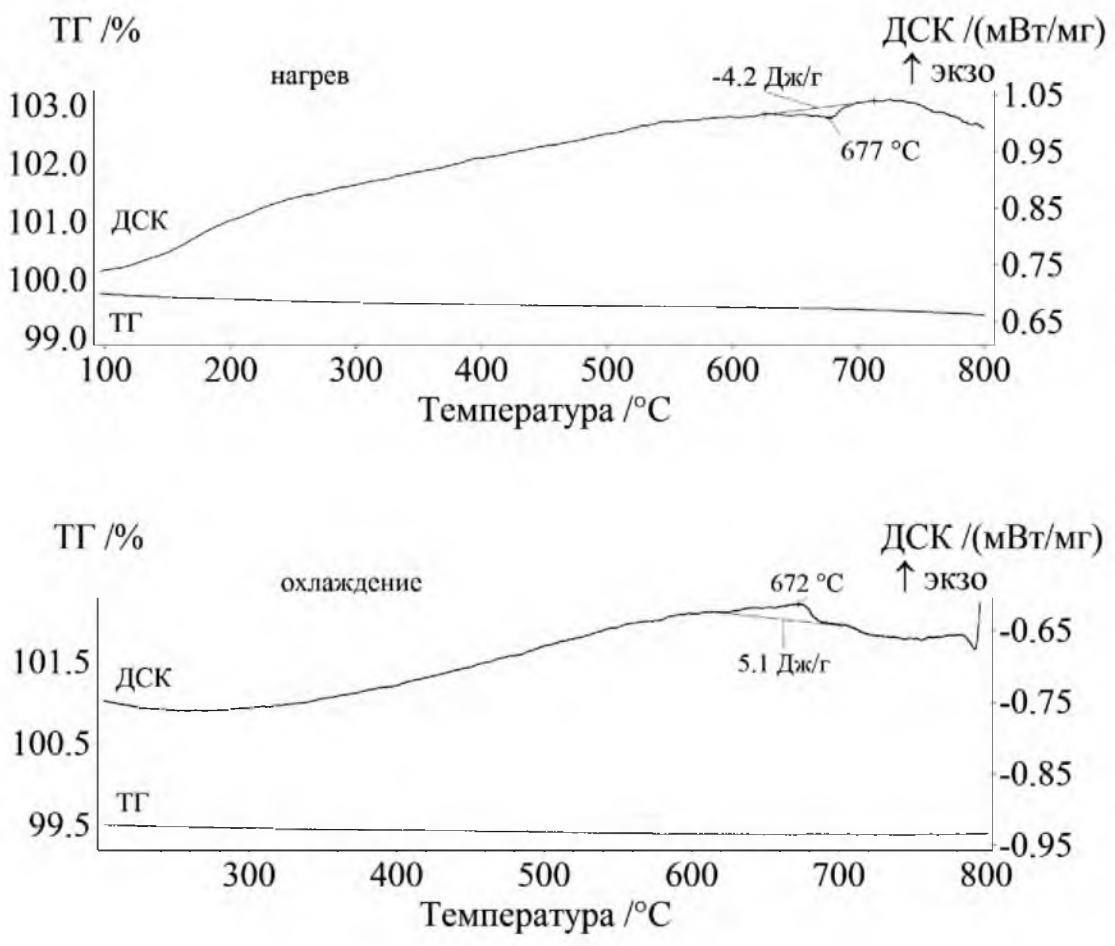



Рисунок 3.10 – ТГ/ДСК анализ исходного порошка $Fe_2O_3$

По справочным данным температура Нееля, соответствующая переходу из антиферромагнитного состояния в парамагнитное для α–$Fe_2O_3$, составляет (675–680) °С.

Поэтому, наблюдаемый на ДСК кривой пик в этой области температур, по-видимому, связан с магнетокалорическим эффектом при температуре Нееля. Доказательством этого перехода служит наличие такого же пика на ДСК кривой, полученной при охлаждении порошка в печи термоанализатора. Дополнительный термомагнитометрический анализ оксида железа не показал изменений веса при данной температуре в виду очень слабой намагниченности $\alpha$–$Fe_2O_3$.

Из-за небольшого содержания в исходном порошке оксида железа фазы $\gamma$–$Fe_2O_3$, тепловой эффект, связанный с $\gamma \rightarrow \alpha$ переходом в области температур (450–460) °С, не наблюдается на ДСК кривой. Следовательно, химическая активность исходного порошка оксида железа, применяемого в нашей работе, минимальна.

На рисунке 3.11 приведена термограмма для карбоната лития, из которой видно, что изменение веса порошка начинается вблизи его температуры плавления, которая из справочных данных равна (720–735) °С. Максимальная скорость потери веса $Li_2CO_3$ наблюдается при 785 °С, и после этой температуры вес плавно уменьшается.

Известно, что после плавления карбоната лития происходит его разложение с выделением $CO_2$ по следующей формуле:

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2, \qquad (3.1)$$

и по соотношению молярных масс $CO_2$ и $Li_2CO_3$ (44/73.88) выход $CO_2$ должен быть 60 % по массе. ТГ кривая (рисунок 3.11) показывает общее изменение веса порошка 57 %, что очень близко к расчетному значению и говорит о практическом полном разложении $Li_2CO_3$ до температуры 900 °С.

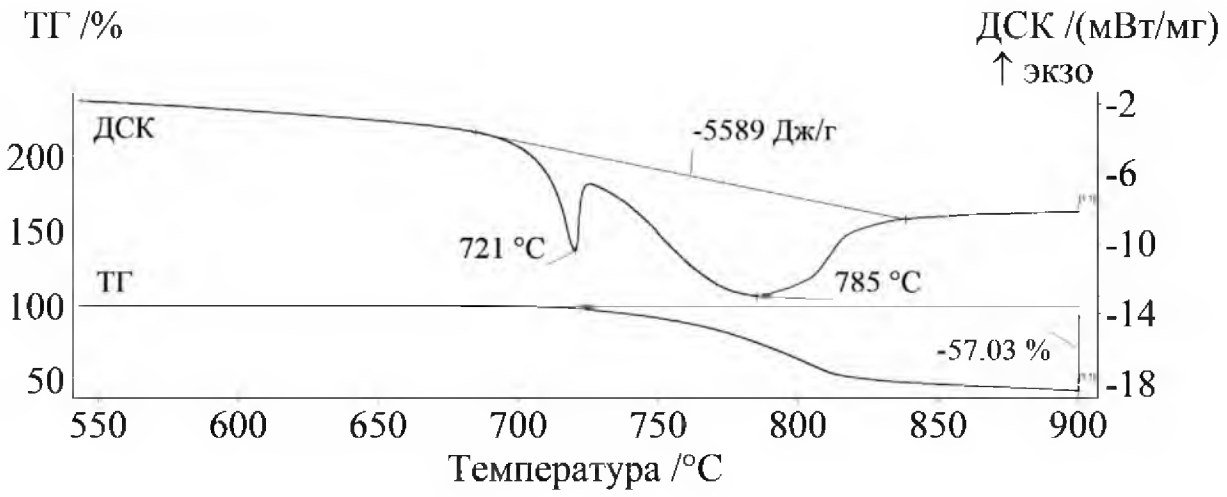



Рисунок 3.11 – ТГ/ДСК анализ исходного порошка $Li_2CO_3$

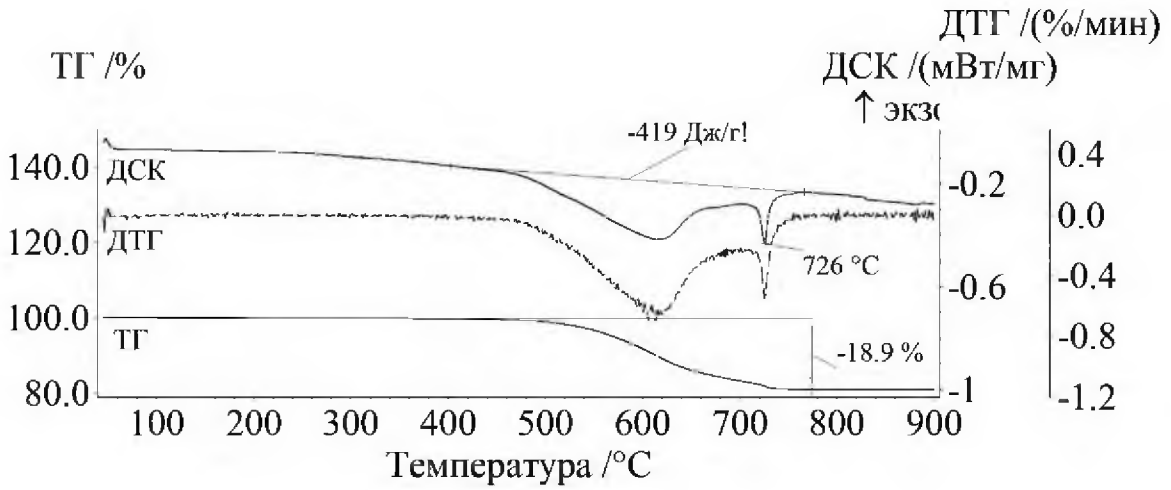
ДСК кривая показывает наличие двойного эндотермического пика, соответствующего плавлению и разложению карбоната лития. Исходя из полученных значений площадей пиков ДСК была оценена удельная энергия 245 кДж/моль, затраченная на удаление одного моля $CO_2$. Полученное значение достаточно близко к значению 230 кДж/моль для энтальпии разложения карбоната лития по реакции (3.1).

### 3.2. Термический анализ порошковых смесей при неизотермическом нагреве

#### 3.2.1 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1)

В данном разделе исследуется твердофазное взаимодействие в системе с соотношением карбоната лития и оксида железа в равной молярной пропорции. На рисунке 3.12 представлены термограмма для такого образца и масс-спектрометрический анализ выделяющихся при термическом нагреве газа.

а)




б)

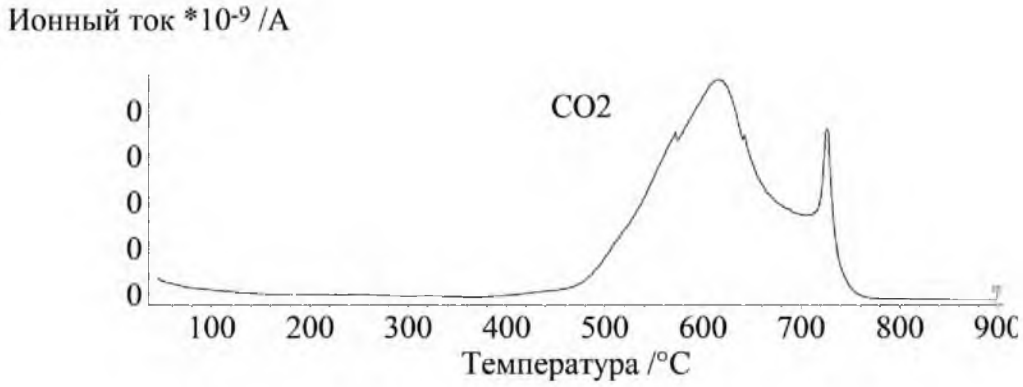



Рисунок 3.12 – ТГ/ДСК (а) и масс-спектрометрический (б) анализ смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1)

Из результатов ТГ/ДСК анализа видно, что процесс потери массы происходит в интервале температур (480–740) °С, который включает две стадии. В этом температурном диапазоне кривая ДСК показывает широкий эндотермический двойной пик. Форма кривой ДТГ аналогична кривой ДСК, которая показывает, что изменение массы в этом температурном диапазоне можно объяснить наблюдаемым эндотермическим эффектом.

Согласно масс-спектрометрическому анализу газов (рисунок 3.12б), во время реакции выделяется только $CO_2$. Средняя общая потеря массы (18.9 ± 0.1) %, и это значение соответствует значению для выхода $CO_2$, рассчитанному согласно уравнению (2.1).

Из сравнения результатов ТГ/ДСК анализа, представленных на рисунках 3.11 и 3.12 видно, что более низкотемпературный участок изменения веса (480–700) °С связан с взаимодействием оксида железа и карбоната лития, в то время как второй участок с пиком ДСК при 726 °С соответствует плавлению непрореагировавшей части карбоната лития [295].

Кинетика синтеза исследовалась с помощью термогравиметрических измерений на анализаторе STA 449C Jupiter при использовании неизотермического синтеза с несколькими скоростями нагрева 2.5; 5; 10 и 20 °С/мин. Для анализа ТГ данных были использованы пакеты лицензионного программного обеспечения «Netzsch Proteus» и «Thermokinetics». ТГ кривые для различных скоростей нагрева смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) представлены на рисунке 3.13 экспериментальными точками.

Для первоначальной оценки кинетических параметров, включающих энергию активации и предэкпоненциальный множитель в уравнении (2.15), был проведен анализ ТГ/ДСК кривых с помощью модель-независимого изоконверсионного метода по Фридману [270]. С помощью данного анализа также можно получить информацию о количестве стадий протекающего термического процесса. Результаты анализа по Фридману для всех четырех скоростей нагрева представлены на рисунке 3.14. Эти результаты включают в себя линии изоконверсии в предэкспоненциальных графиках (рисунок 3.14а) и параметры Аррениуса (предэкспоненциальный фактор и энергия активации), которые являются функциями коэффициента преобразования $\alpha$ (рисунок 3.14б). На рисунке 3.14а видно, что линии, соединяющие экспериментальные точки в области начала реакции, являются более пологими, чем линии изо-конверсии. В этом случае можно говорить о диффузионно-контролируемых реакциях, по крайней мере, в области первой стадии. Характер изменения кривой $E_a$ (рисунок 3.14б) от степени превращения $\alpha$ указывает на протекание двухстадийной реакции, поэтому в данном случае можно применить двухступенчатую модель (A→B→C) с различными параметрами Аррениуса. Также из рисунка 3.14б можно оценить область перехода от одной стадии реакции к другой, приблизительно равной $\alpha \sim 0.6$.

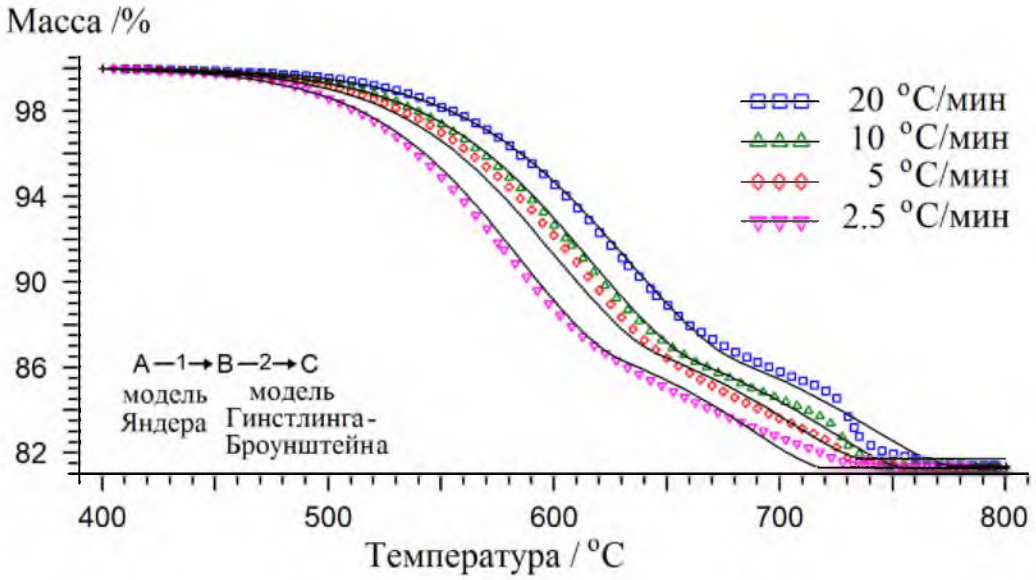



Рисунок 3.13 – Результаты моделирования ТГ кривых системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1): символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

а) б)

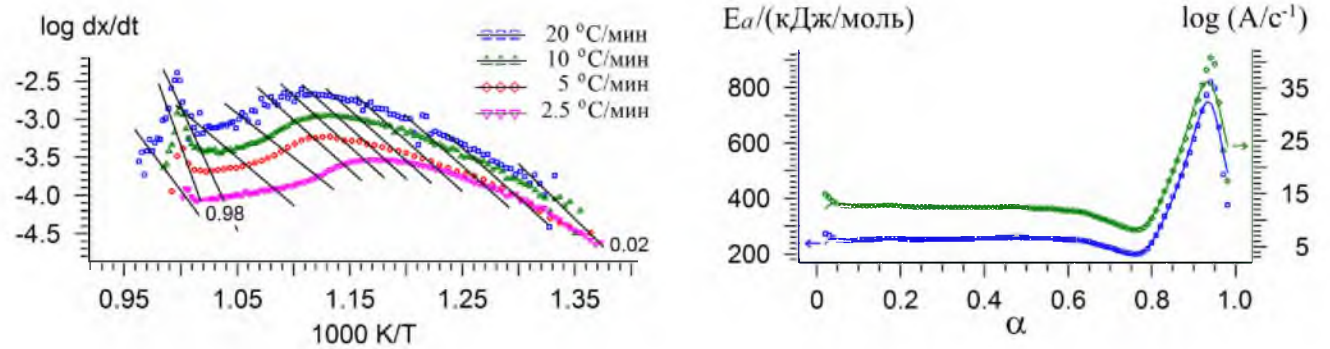



Рисунок 3.14 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана

Параметры Аррениуса, найденные из анализа Фридмана, в дальнейшем использовались в качестве входных значений для процедуры моделирования ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии. Математическую обработку производили по нескольким кинетическим моделям: модель Яндера, Авраама-Ерофеева, Гинстлинга-Броунштейна и др. Наилучшее моделирование с коэффициентом корреляции 0.9993 показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели Яндера, на втором – Гинстлинга-Броунштейна. Результаты анализа приведены в таблице 3.4 и показаны на рисунке 3.13 расчетными кривыми.

Таблица 3.4 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью модели нелинейной регрессии для смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1)

| $\log (A_1/c^{-1})$ | $E_{a1}$ (кДж/моль) | $\log (A_2/c^{-1})$ | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия (α) |
|---|---|---|---|---|
| 12.8±0.3 | 271±2.2 | 12.8±0.9 | 304±2.4 | 0.67±0.03 |

Результаты термического анализа показали, что реакция твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) характеризуется как двух-этапный диффузионно-контролируемый процесс с близкими значениями энергии активации на первом и втором этапах. Как следует из литературного обзора, модель Яндера подходит для описания кинетики процессов в порошкообразных системах со сферической формой частиц и хорошо работает при малых степенях превращения $\alpha$. В то время как модель Гинстлинга-Броунштейна делает поправку на сферичность симметрии системы. Обе модели связаны с диффузионными процессами.

Таким образом, исходя из микроструктурного анализа исходных порошков, можно с большой долей вероятности предположить протекание реакции на первом этапе по диффузионной модели Яндера, когда происходит взаимодействие между сферическими частицами оксида железа и порошинками карбоната лития.

На втором этапе, процесс плавления карбоната лития приводит к его более быстрому разложению и одновременному взаимодействию с $Fe_2O_3$, ограничивающее применимость уравнения Яндера. В этом случае наилучшее моделирование показала модель Гинстлинга-Броунштейна.

Значения параметров Аррениуса, полученные с помощью неизотермического анализа, были использованы для прогнозирования образования литиевого феррита в изотермических условиях с различной температурой изотермической выдержки. На рисунке 3.15 представлены результат такого моделирования для области температур (600–900) °С, полученный с помощью программы «Thermokinetics».

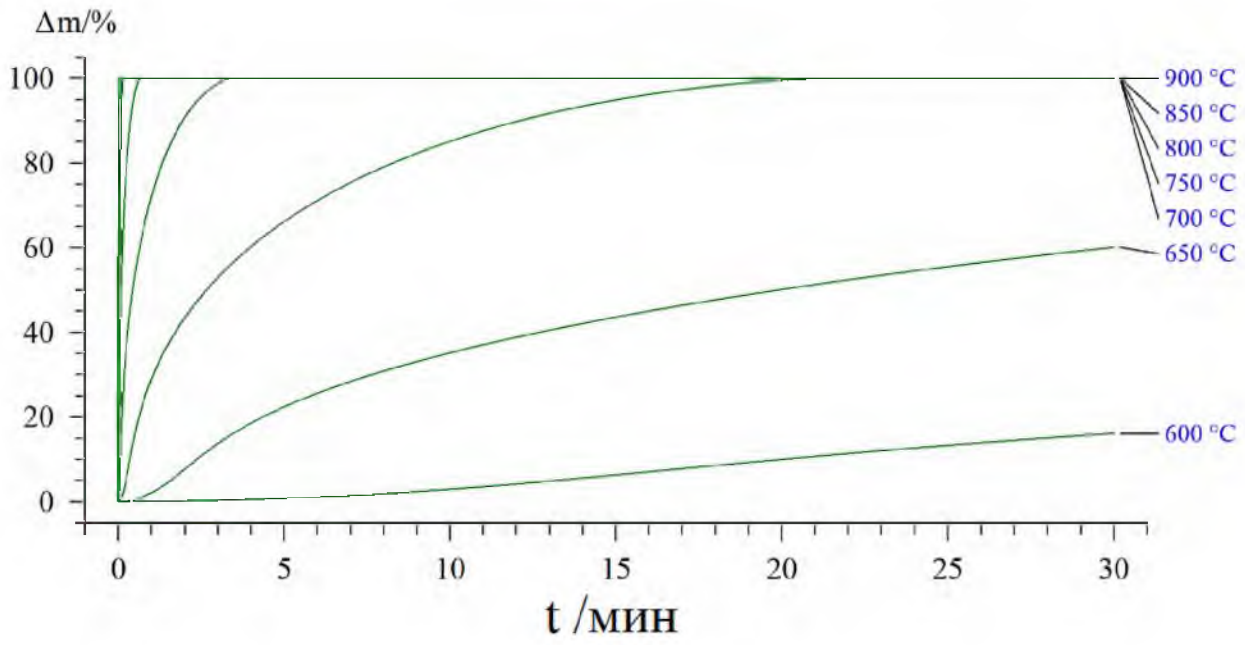



Рисунок 3.15 – Нормированное изменение веса вследствие разложения $Li_2CO_3$ от времени изотермической выдержки

### 3.2.2 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1)

В данном разделе исследуется твердофазное взаимодействие в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ с соотношением карбоната лития и оксида железа в молярной пропорции 5:1 с целью получения литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Учитывая, что степень компактирования смеси формирует начальные условия для диффузионного массообмена между исходными реагентами, то одной из задач данной работы являлось исследование влияния фактора компактирования порошкообразной смеси на характер твердофазных взаимодействий и на измеряемые тепловые характеристики.

Образцы смеси исходных реагентов представляли собой: свободно засыпанный в тигли ТГ/ДСК порошок с плотностью 0.95 г/см$^3$; порошок с плотностью 1.5 г/см$^3$, слегка обжатый в тигле; пресс-порошок с плотностью (2.4–2.75) г/см$^3$, спрессованный односторонним холодным прессованием под различным давлением в диапазоне (33–300) МПа. На рисунке 3.16 приведена зависимость плотности пресс-порошков от давления прессования.

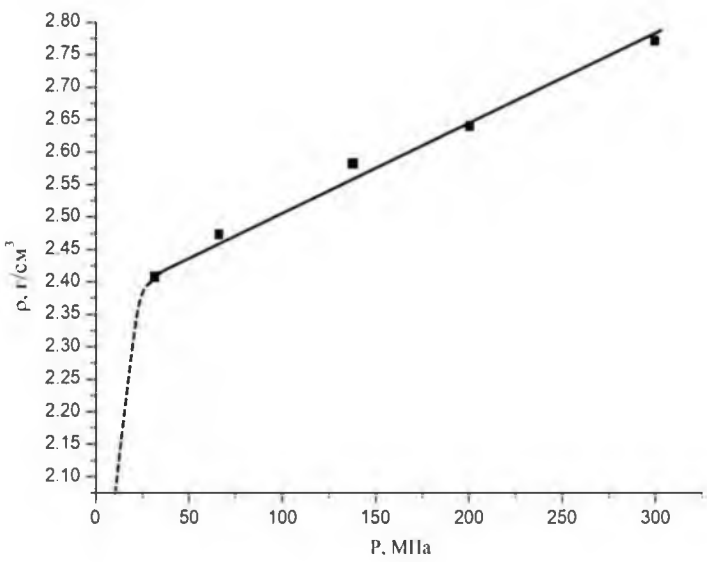
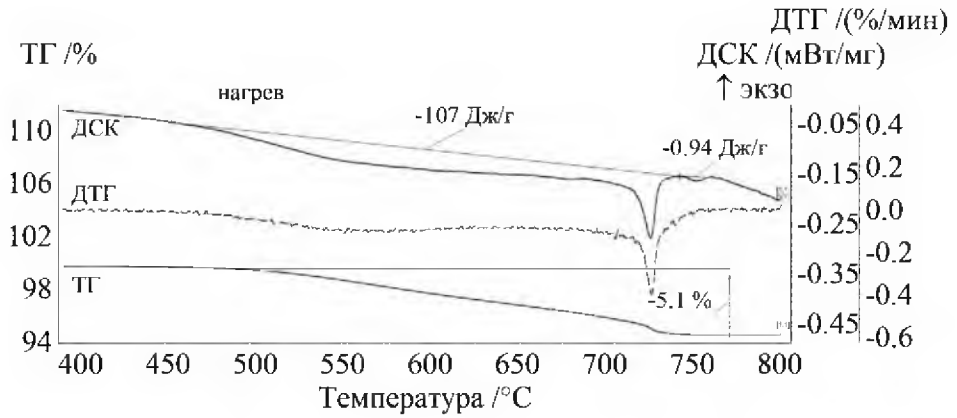



Рисунок 3.16 – Зависимость плотности пресс-порошков от давления прессования

На рисунках 3.17, 3.18 и 3.19 представлены термограммы для образцов с различной исходной плотностью. Все кривые были получены как при нагреве, так и при охлаждении в печи термоанализатора со скоростью нагрева 5 °С/мин. Термический анализ в режиме охлаждения проводился при наложении на образцы внешнего магнитного поля напряженностью ~ 5 Э. Поэтому, наблюдаемый скачок веса на кривой ТГ при данном режиме обусловлен переходом магнитной ферритовой фазы из парамагнитного в ферримагнитное состояние. С помощью деривативной ТГ кривой, показанной пунктирной линией на рисунках, можно определить температуру Кюри, и, как будет показано ниже, форма кривой ДТГ может характеризовать однородность синтезируемой магнитной фазы.

а)




б)

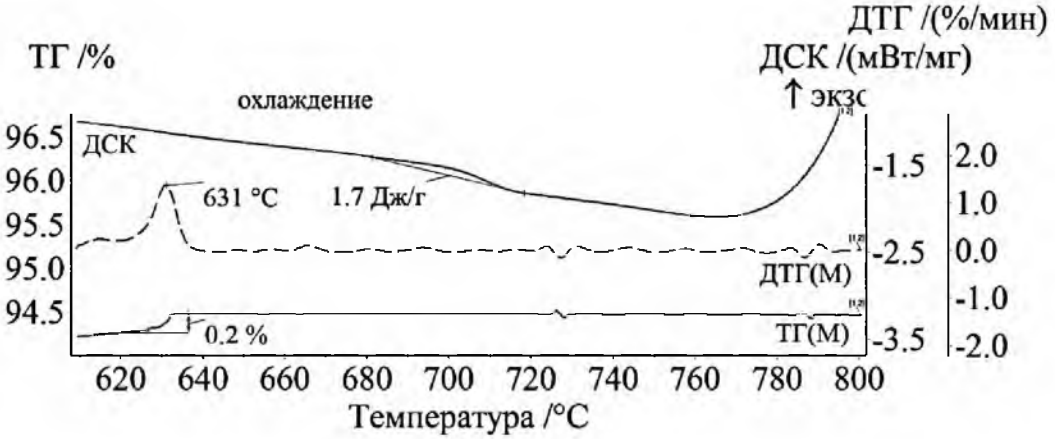



Рисунок 3.17 – ТГ/ДСК анализ свободно засыпанной в тигель смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) при нагреве (а) и ТМ/ДСК анализ на охлаждении (б) в термическом анализаторе при скорости нагрева 5 °С/мин (плотность образцов 0.95 г/см$^3$)

ТГ кривая порошка плотностью 0.95 г/см$^3$, как и в случае феррита лития $LiFeO_2$, показывает две стадии потери массы, которым соответствуют эндотермические пики ДСК. Первая стадия изменения веса в диапазоне температур (450–700) °С с широким максимумом ДСК обусловлена диффузионным взаимодействием $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$, сопровождающимся выделением углекислого газа. Далее наблюдается увеличение скорости разложения $Li_2CO_3$ в связи с его плавлением при ~ 724°С. Интенсификацию процесса разложения карбоната лития можно связать с растеканием пленки расплава по поверхности зерен оксида железа и последующим диффузионным обменом катионами, эффективность которого возрастает вследствие резкого увеличения площади контакта взаимодействующих частиц.

По завершении второй стадии масса образца стабилизируется, а общая потеря массы соответствует расчетному количеству $CO_2$ (5.044 %), которое должно выделиться при полном разложении карбоната лития в исследуемой смеси.

Если широкий эндотермический пик ДСК в диапазоне температур (450–730) °С связан с разложением карбоната лития, то из сравнения рисунков 3.17 и 2.21, пик ДСК при 750 °С относится к переходу «порядок-беспорядок» ($\alpha \rightarrow \beta$) в октаэдрической подрешетке литиевого

феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и поэтому характеризует количество фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, образующейся за время нагрева до температуры перехода. Присутствие данного фазового перехода также подтверждается обратимостью его характера, то есть наличием экзотермического пика ДСК, регистрируемого на охлаждении, но несколько смещенного в область более низких температур вследствие температурного гистерезиса. Кроме того, термомагнитометрический анализ на охлаждении показал скачок веса образца при температуре, соответствующей температуре Кюри для литиевого феррита $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Увеличение плотности образцов до 1.5 г/см$^3$ (см. рисунок 3.18) приводит к увеличению площадей пиков ДСК при $\alpha \rightarrow \beta$ фазовом переходе при нагреве и при охлаждении, что говорит о большем содержании синтезируемой фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в таком образце.

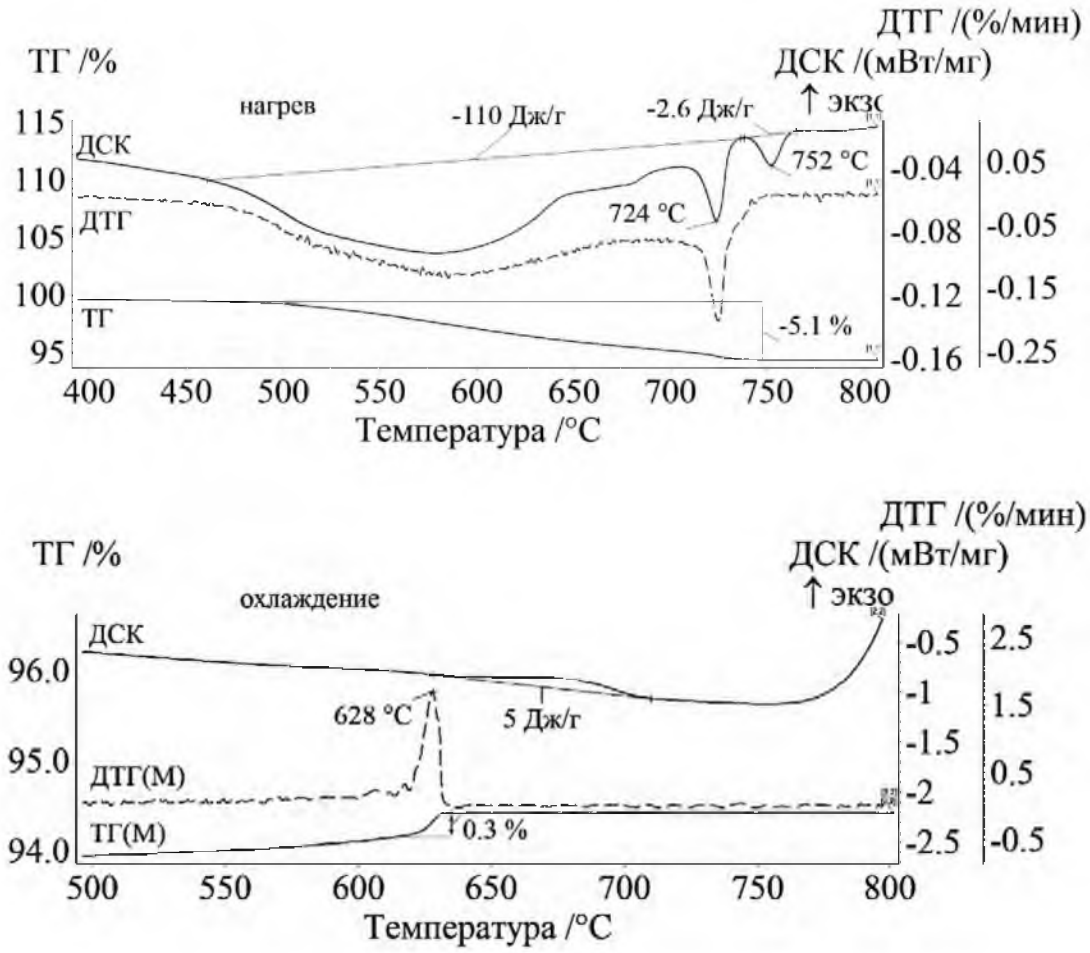



Рисунок 3.18 – ТГ/ДСК анализ смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) при нагреве и ТМ/ДСК анализ на охлаждении в термическом анализаторе при скорости нагрева 5 °C/мин (плотность образцов 1.5 г/см$^3$)

Сравнивая ТГ/ДСК кривые на рисунках 3.17 и 3.19, можно отметить два различия в поведении данных кривых. Во-первых, в пресс-порошковом образце отсутствует отдельный пик ДСК при ~730 °C и соответствующая ему убыль массы, обусловленная плавлением карбоната

лития. Во-вторых, для компактированной смеси при нагреве значительно возрастает площадь эндотермического пика ДСК при 750 °С, а при охлаждении площадь данного пика приближается к энтальпии α→β перехода контрольного образца (см. рисунок 2.22), что говорит о значительном содержании фазы литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в порошковой смеси после её неизотермического нагрева в печи термоанализатора. Вид термограмм для остальных прессованных образцов был очень похожим.

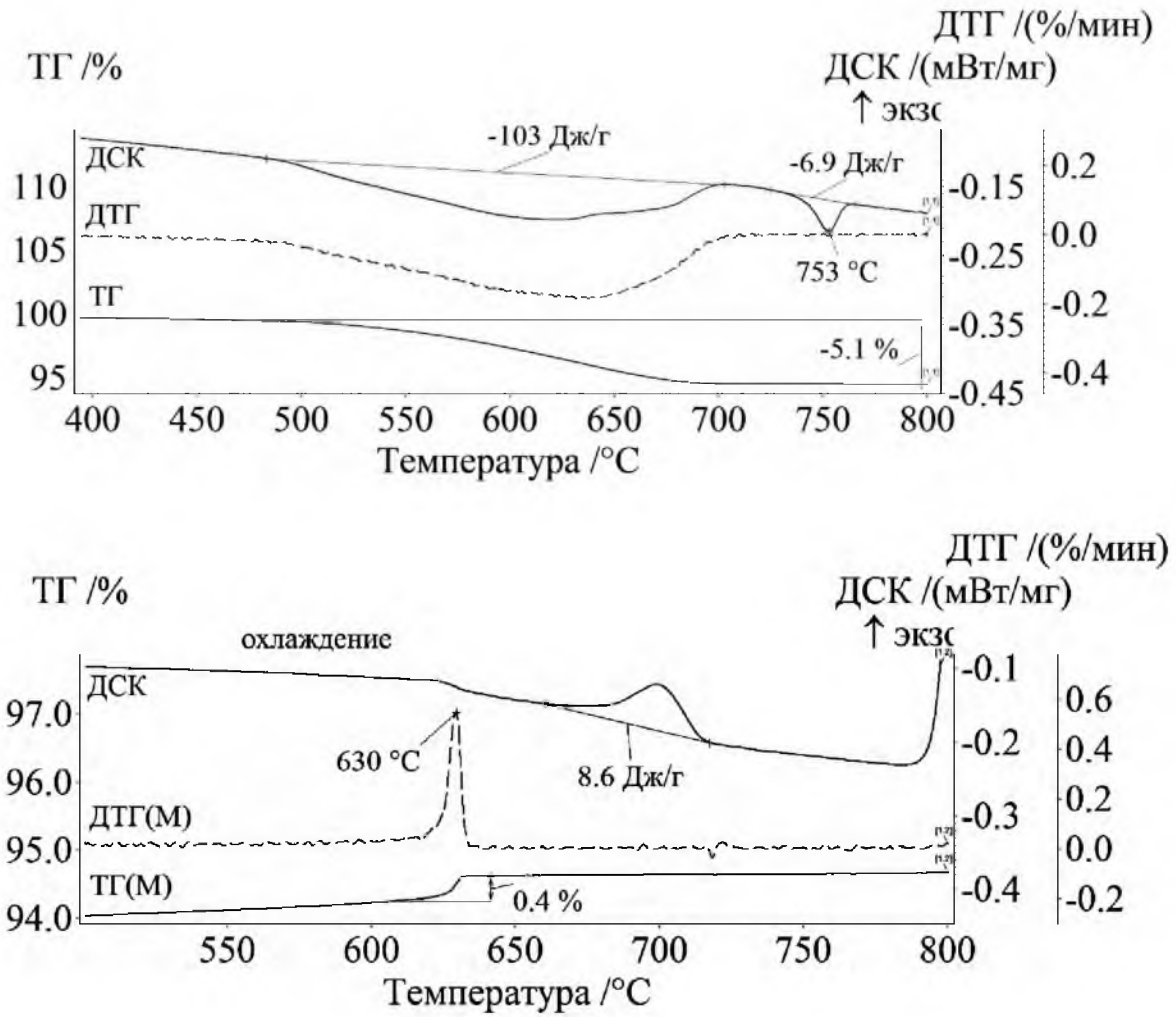



Рисунок 3.19 – ТГ/ДСК анализ пресс-порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) при нагреве и ТМ/ДСК анализ на охлаждении в термическом анализаторе при скорости нагрева 5 °С/мин (плотность образцов 2.62 г/см$^3$)

С помощью программы «Peak Separation», разработанной фирмой Netzsch и предназначенной для разделения сложных пиков на простые составляющие, на кривых ДСК, полученных на различных образцах, были выделены пять эндотермических пиков ДСК.

Первые три пика ДСК – $S_1$ (~545°С), $S_2$ (~612°С) и $S_3$ (~675°С) входят в состав регистрируемого широкого пика ДСК в области температур (450–700) °С. Результат разложения данного пика для компактированного образца представлен на рисунке 3.20.

Четвертый пик – $S_4$ (~730°C) связан с плавлением $Li_2CO_3$; пятый $S_{\alpha\text{-}\beta}$ (~755°C) – с $\alpha \rightarrow \beta$ переходом в октаэдрической подрешетке $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Значения площадей всех наблюдаемых пиков ДСК фактически являются энтальпиями реакций, нормированными на массу всей навески.

Параметры кривых ДСК, полученных в результате разложения представлены на рисунке 3.20 и сведены в таблицу 3.5. Из полученных данных видно, что наиболее значимые изменения параметров пиков ДСК происходят в области небольших плотностей порошковой смеси. В компактированных же образцах интенсивности всех пиков, за исключением пика $S_{\alpha\text{-}\beta}$, либо слегка возрастают или стабилизируются с небольшим разбросом на постоянном уровне. Пик $S_4$, связанный с плавлением $Li_2CO_3$, исчезает.

а) б)

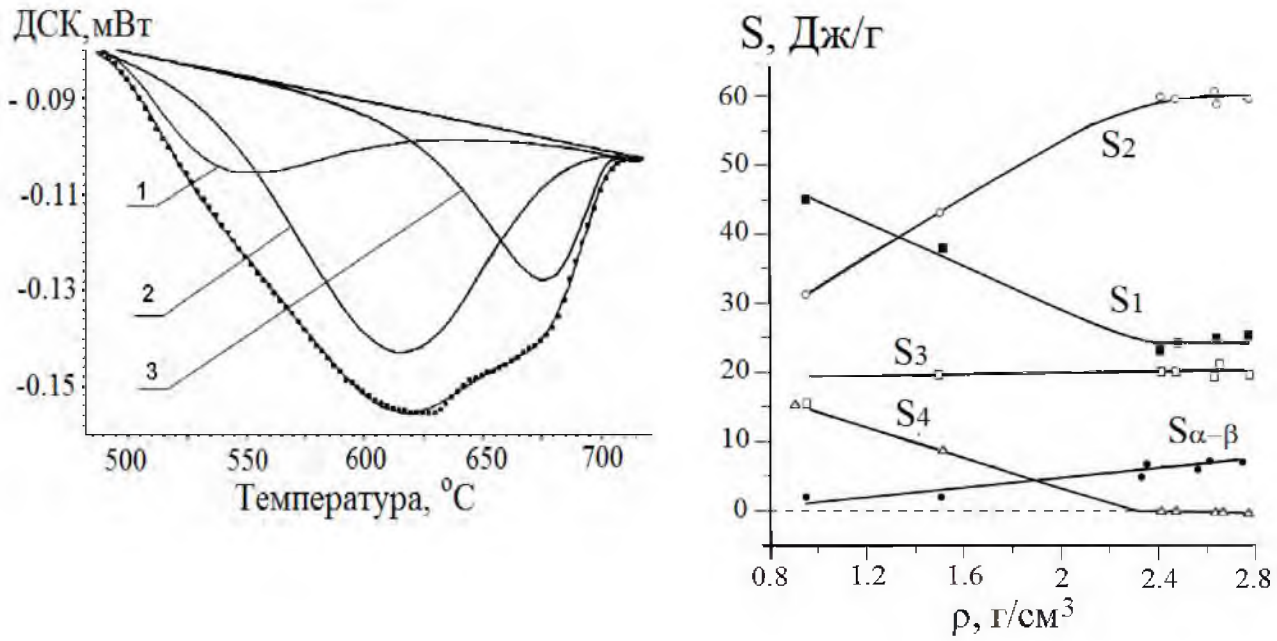



Рисунок 3.20 – Результат разложения сложного пика ДСК, полученного для компактированного при 33 МПа образца: 1 – $S_1$, 2 – $S_2$, 3 – $S_3$ (а) и зависимости площадей пиков ДСК от плотности образцов (б)

Антибатное поведение зависимостей пиков ДСК $S_1$ и $S_2$ указывает на наличие двух конкурирующих механизмов разложения карбоната лития, один из которых наиболее эффективен в неплотном образце, а другой – в компактированном. Пик $S_3$ практически не зависит от степени компактирования смеси и возможно определяется наличием третьего механизма разложения $Li_2CO_3$.

Таблица 3.5 – Параметры ДСК и ТМ анализов для образцов системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) с различной исходной плотностью

| Плотность образца | Площади и температурное положение максимумов эндотермических пиков ДСК, выделенных программой «Peak Separation» | | | | | | | | | | Площадь экзотермического пика $S_{\alpha\text{-}\beta}$, температура Кюри и изменение веса при $T_C$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ρ | $S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_4$ | $S_{\alpha\text{-}\beta}$ | $T_1$ | $T_2$ | $T_3$ | $T_4$ | $T_{\alpha\text{-}\beta}$ | $S_{\alpha\text{-}\beta}$ | $T_C$ | $\Delta H_{TG}$ при $T_C$ |
| г/см$^3$ | Дж/г | Дж/г | Дж/г | Дж/г | Дж/г | °C | °C | °C | °C | °C | Дж/г | °C | % |
| 0.95 | 44.9 | 31.6 | 15.6 | 15.5 | 0.94 | 548 | 625 | 690 | 727.5 | 752.1 | 4.82 | 631.8 | 0.19 |
| 1.5 | 37.7 | 43.2 | 19.7 | 8.7 | 2.56 | 548 | 613 | 680 | 723 | 753.3 | 6.21 | 631.6 | 0.23 |
| 2.41 | 23.4 | 59.8 | 20.2 | - | 5.76 | 545.2 | 612.5 | 674.3 | - | 753.4 | 7.85 | 629.2 | 0.28 |
| 2.47 | 24.4 | 59.6 | 20.2 | - | 6.43 | 545 | 612.2 | 671.9 | - | 753.2 | 8.25 | - | - |
| 2.63 | 24.5 | 60.5 | 19.8 | - | 6.58 | 542 | 610 | 669.7 | - | 753.3 | 8.54 | 629.7 | 0.3 |
| 2.64 | 24.9 | 59 | 20.7 | - | 6.93 | 542 | 609.7 | 670.3 | - | 753.2 | 8.47 | 629.4 | 0.3 |
| 2.77 | 25.3 | 59.6 | 19.9 | - | 7.48 | 544 | 610 | 671 | - | 753 | 8.82 | - | - |

Как уже отмечалось, пик $S_4$, связанный с плавлением $Li_2CO_3$, в компактированной смеси не наблюдается, что говорит о резком повышении скорости разложения $Li_2CO_3$ в условиях повышенной плотности межчастичных контактов. Вероятно, в спрессованных под давлением образцах диффузионный обмен между катионами лития и железа настолько возрастает, что к моменту достижения температуры плавления $Li_2CO_3$ в свободном состоянии карбоната лития уже не остается.

Из рисунка 3.20 можно наблюдать линейный рост зависимости $S_{\alpha\text{-}\beta}$ от исходной плотности реакционной смеси, который может отражать пропорциональность скорости твердофазной реакции образования феррита. Увеличение количества синтезированной магнитной фазы подтверждается ТМ данными на охлаждении (см. последние две колонки в таблице 3.5), где отчетливо видно возрастание скачка веса образцов при температуре Кюри. При этом значения $T_C$ согласуется с большинством литературных данных по температуре Кюри для феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [2,9].

С методологической точки зрения другой важной задачей являлось исследование скорости нагрева на характер зависимостей ТГ/ДСК. На рисунке 3.21 приведены кривые ТГ/ДСК, полученные при скорости нагрева смеси 50 °С/мин, из которых видно смещение протекания реакции в область более высоких температур. В этом случае также с помощью программы «Peak Separation» на кривых ДСК, полученных при скоростях нагрева 5, 10, 20, 30, 40 и 50 °С/мин, были выделены пять эндотермических пиков ДСК. Результат разложения для двух скоростей нагрева приведен на рисунке 3.22.

Результаты разложения показывают, что трансформация результирующих кривых ДСК при переходе к более высоким скоростям нагрева заключается в возможном кажущемся уменьшении количества пиков ДСК, что связано с их сильным перекрытием при больших скоростях нагрева. Возможно, что на самом деле все составляющие сложного пика сохраняются, однако слабоинтенсивный пик $S_3$ не удается выделить при высокой скорости нагрева.

Более подробная информация об изменении параметров пиков ДСК при разной скорости нагрева исследуемой смеси приведена в таблице 3.6, из данных которой видно, что с повышением скорости нагрева площади всех составляющих широкого пика ДСК ($S_1$ – $S_3$) уменьшаются, а площадь пика $S_4$ возрастает.

Вероятно, что первые три пика обусловлены ионным обменом между частицами реагентов, находящимися в твердом состоянии, а четвертый – между твердой фазой $\alpha$–$Fe_2O_3$ и жидкой фазой $Li_2CO_3$. Вполне очевидно, что с повышением скорости нагрева сокращается время твердофазного взаимодействия между $Li_2CO_3$ и $Fe_2O_3$, сохраняя в большем количестве непрореагировавший карбонат лития до температуры его плавления.

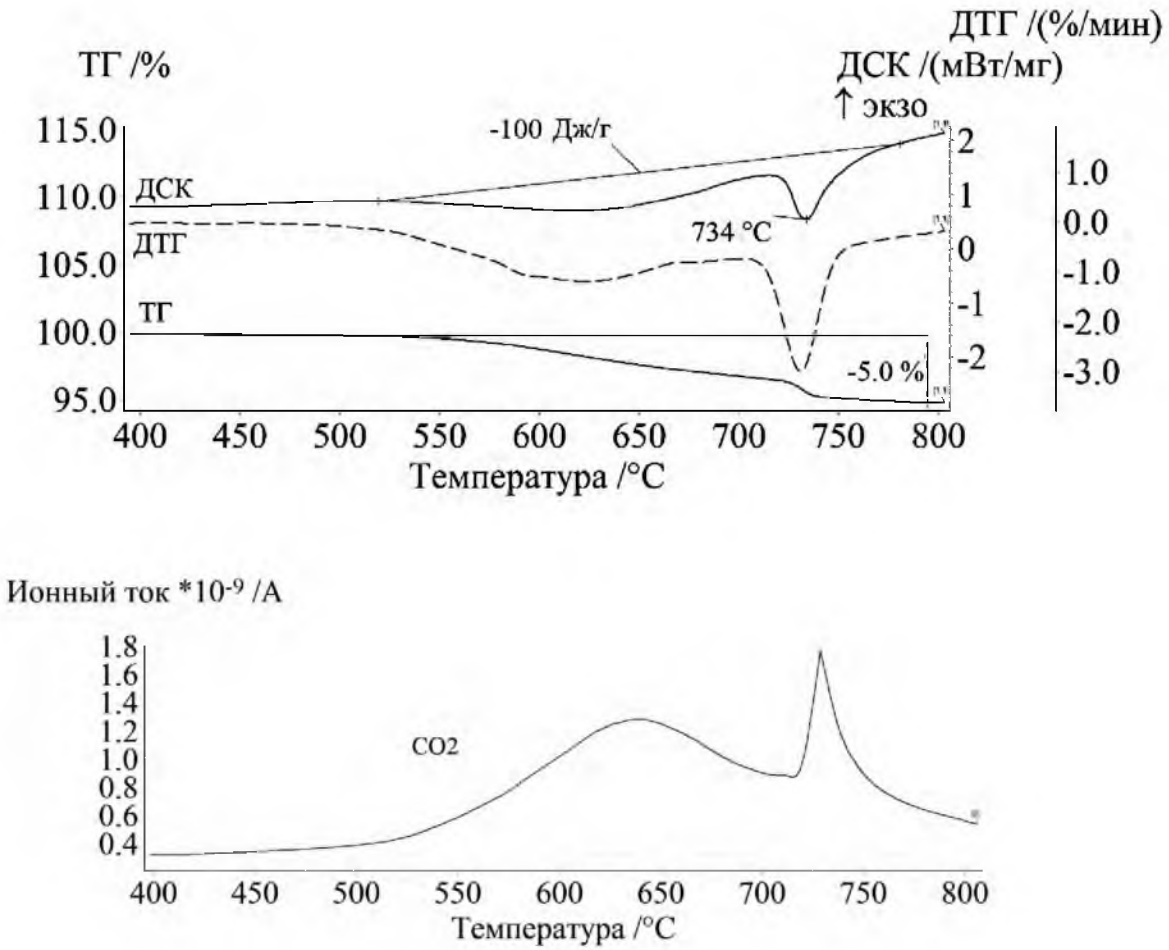



Рисунок 3.21 – ТГ/ДСК/МС анализы смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) при нагреве и охлаждении в термическом анализаторе при скорости нагрева 50 °С/мин

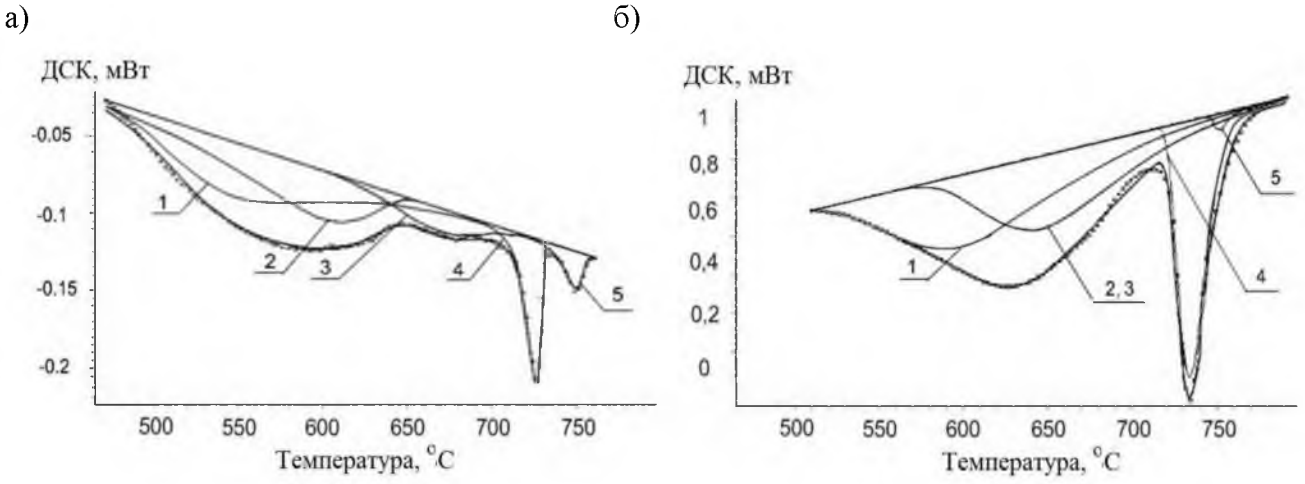



Рисунок 3.22 – Результат разложения кривых ДСК, полученных при скорости нагрева 5 °С/мин (а) и 50 °С/мин (б): 1 – $S_1$, 2 – $S_2$, 3 – $S_3$, 4 – $S_4$, 5 – $S_{\alpha\text{-}\beta}$

Таблица 3.6 – Параметры ДСК и ТМ анализов для образцов системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) в зависимости от скорости нагрева

| Скорость нагрева | Нагрев | | | | | | | | | | Охлаждение | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | $S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_4$ | $S_{\alpha\text{-}\beta}$ | $T_1$ | $T_2$ | $T_3$ | $T_4$ | $T_{\alpha\text{-}\beta}$ | $S_{\alpha\text{-}\beta}$ | $T_C$ | $\Delta H_{ТГ}$ при $T_C$ |
| °С/мин | Дж/г | Дж/г | Дж/г | Дж/г | Дж/г | °С | °С | °С | °С | °С | Дж/г | °С | % |
| 5 | 46.2 | 38.3 | 10.6 | 13.5 | 4.7 | 548 | 600 | 670 | 727 | 750 | 8.71 | 630.9 | 0.2 |
| 10 | 43.6 | 30.9 | 8.9 | 16.2 | 4.5 | 562 | 605 | 683 | 728 | 751 | 7.43 | 630.1 | 0.2 |
| 20 | 42.6 | 34.7 | 5.8 | 20.7 | 2.9 | 575 | 622 | 693 | 729.5 | 750 | 7.29 | 628.9 | 0.2 |
| 30 | 41.7 | 34.6 | - | 23.8 | 1.9 | 583 | 628 | - | 730.4 | 750 | 6.37 | 629 | 0.18 |
| 40 | 40.7 | 34.1 | - | 24.7 | 1.5 | 587 | 635 | - | 733 | 751 | 5.02 | 629 | 0.18 |
| 50 | 39.8 | 33.2 | - | 24.7 | 0.9 | 597 | 646 | - | 733.9 | 751 | 4.85 | 629.1 | 0.18 |

Во время плавления $Li_2CO_3$ пленка образовавшегося расплава за счет капиллярных сил быстро растекается по поверхности частиц оксида железа, увеличивая площадь взаимодействия между $Li_2CO_3$ и $Fe_2O_3$. Принимая во внимание, что данный процесс происходит при более высоких температурах, то становится ясной значительно более высокая эффективность разложения $Li_2CO_3$ на второй стадии, из-за которой площадь пика $S_4$ возрастает и перекрывает соседние, относительно слабые пики $S_3$ и $S_{\alpha\text{-}\beta}$.

Из данных таблицы 3.6 следует, что пики $S_3$ и $S_{\alpha\text{-}\beta}$ уверенно можно выделить до скорости нагрева 20 °С/мин включительно. В связи с этим данную скорость нагрева можно принять в качестве предельной при проведении детального термического анализа протекания реакции фазообразования.

Как было показано выше, если пики $S_1$ – $S_4$ связаны с разложением $Li_2CO_3$, то пик $S_{\alpha\text{-}\beta}$ пропорционален энтальпии $\alpha\rightarrow\beta$ перехода и поэтому характеризует количество фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, образующейся за время нагрева до температуры данного перехода. Так как с повышением скорости нагрева сокращается общее время термического отжига реакционной смеси, то представляется естественным наблюдать понижение площади данного пика (см. таблицу 3.6), регистрируемое как при нагреве, так и в режиме охлаждения.

Более сложная форма широкого пика ДСК, полученная для смеси (5:1) по сравнению с ДСК для смеси (1:1), а также наблюдаемое накопление фазы литиевого феррита на охлаждении, указывает на то, что в процессе разложения $Li_2CO_3$ может формироваться не только литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, но и промежуточные фазы, взаимодействие которых между собой приводит к образованию дополнительного количества $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, регистрируемого на охлаждении.

С помощью рентгенофазового анализа не удалось обнаружить следов оксида лития при твердофазном взаимодействии, однако нельзя исключать возможность образования и сохранения доли $Li_2O$ в рентгенонеразличимой форме (аморфной, либо мелкодисперсной). Можно предположить, что наиболее вероятными в качестве промежуточных фаз представляются соединения типа твердых растворов лития в оксиде железа, а также нестехиометрические фазы $LiFeO_2$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

В работе был проведен дополнительный эксперимент по определению фазового состава образцов, полученных при неизотермическом нагреве со скоростью 5 °С/мин до определенной температуры и затем резко охлажденных (закалка). Поскольку термический анализатор не может обеспечить столь быстрого охлаждения, то фракционный отжиг образцов проводился в лабораторной печи.

В таблице 3.7 приведены зарегистрированные с помощью РФА фазы, синтезированные к моменту достижения определенной температуры, включая температуру, близкую к температуре α→β перехода.

Таблица 3.7 РФА анализ синтезированных фаз при различной температуре неизотермического нагрева

| *T*, °C / *C*, вес.% | 550 | 620 | 690 | 740 |
|---|---|---|---|---|
| $LiFeO_2$ | 2.7 | 9.2 | 10.6 | 7.4 |
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 0.5 | 3.7 | 35.8 | 56.4 |

Результаты показали наличие фаз литиевых ферритов $LiFeO_2$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ во всех образцах. При этом до температуры 620 °C происходит эффективное образование $LiFeO_2$. Однако, уже выше этой температуры резко возрастает скорость синтеза литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, а количество $LiFeO_2$ начинает убывать. Очевидно, что твердофазная реакция протекает по схеме:

$$Li_2CO_3+Fe_2O_3 \rightarrow 2LiFeO_2 + CO_2 \quad (3.2)$$

$$Li_2CO_3+5Fe_2O_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + CO_2 \quad (3.3)$$

$$LiFeO_2 + 2Fe_2O_3 = 2Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4 \quad (3.4)$$

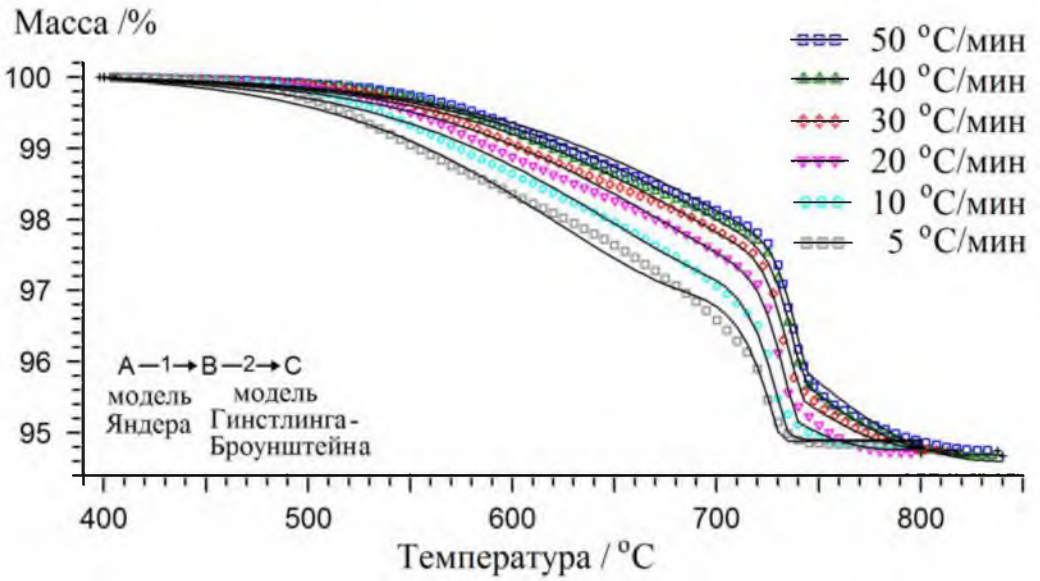
где при температуре 690 °C и выше активируется процесс взаимодействия $LiFeO_2$ с $Fe_2O_3$.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что энтальпия, соответствующая первому пику ДСК при 545 °C, соответствует образованию фазы $LiFeO_2$ по реакции (3.2). Энтальпии последующих пиков, по-видимому, относятся к сложному параллельному процессу образования фаз литиевых ферритов.

Опережающий рост концентрации фазы $LiFeO_2$ при невысоких температурах нагрева свидетельствует о существенном преобладании диффузионных потоков катионов железа в частицы карбоната лития.

Далее приведены результаты кинетического анализа синтеза литиевого феррита системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) с разной исходной плотностью (см. рисунки 3.23–3.25, таблицу 3.8), выполненного с помощью ТГ измерений при различных скоростях нагрева на термическом анализаторе.

а)




б)

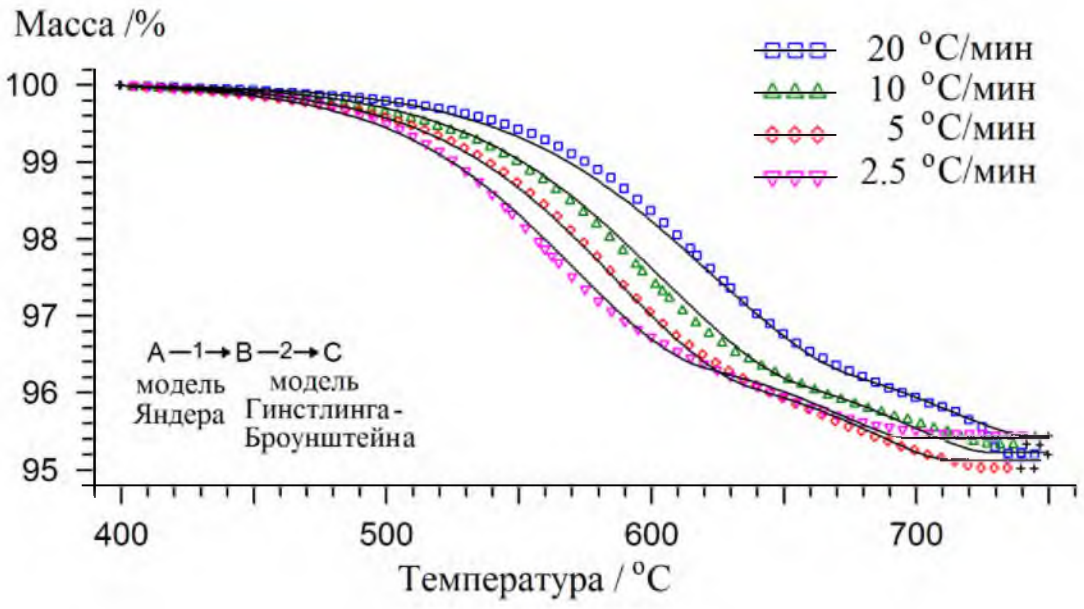



Рисунок 3.23 – Результаты моделирования ТГ кривых системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) плотностью 1 г/см$^3$ (а) и 2.6 г/см$^3$ (б): символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 3.8 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью нелинейной регрессии для смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) с разной плотностью

| Плотность образца | $\log(A_1/c^{-1})$ | $E_{a1}$ (кДж/моль) | $\log(A_2/c^{-1})$ | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия ($\alpha$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 г/см$^3$ | 11.7±0.1 | 245±2.5 | 34.6±0.3 | 715±3.7 | 0.62±0.01 |
| 2.6 г/см$^3$ | 11.8±0.2 | 251±5.7 | 17.3±0.6 | 380±1.3 | 0.76±0.01 |

а) б)

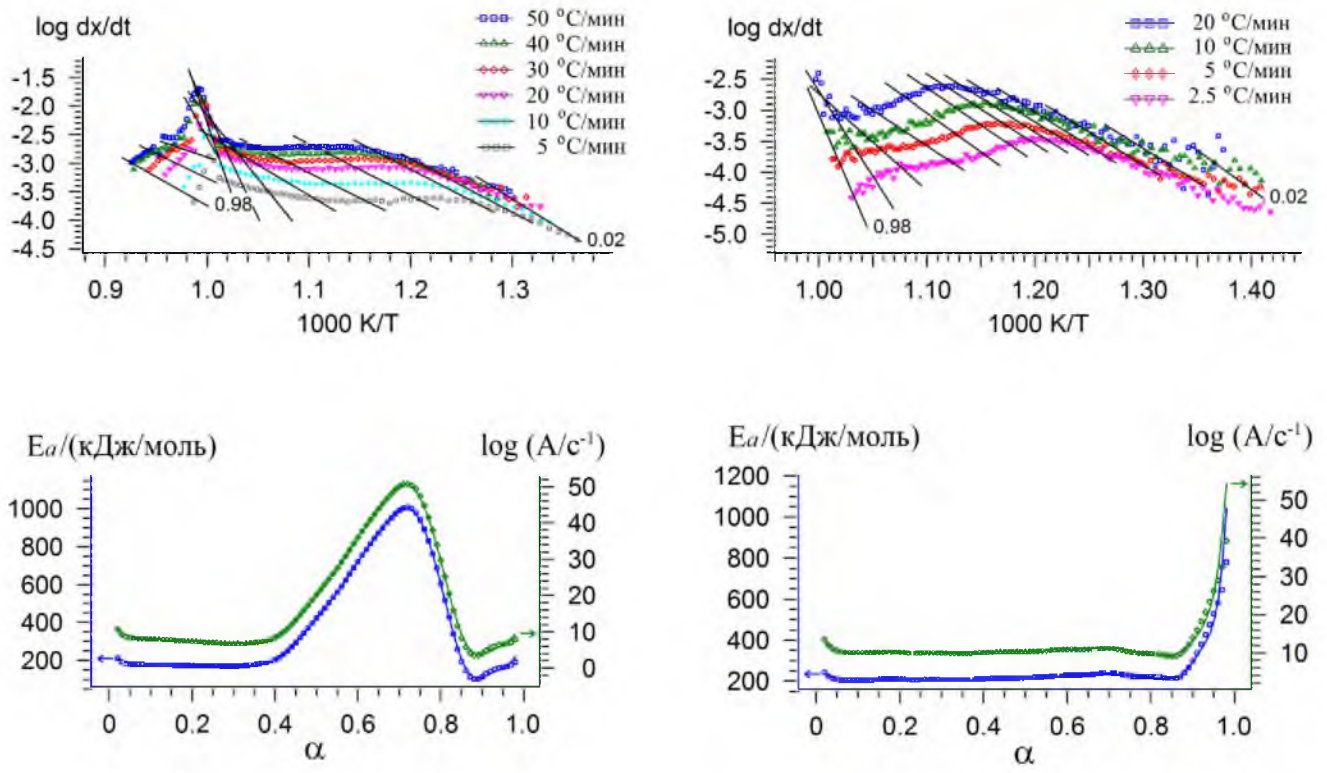



Рисунок 3.24 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана для смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) плотностью 1 г/см$^3$ (а) и 2.6 г/см$^3$ (б)

Кинетический анализ, как и в случае анализа системы (1:1), включает измерение ТГ кривых при различных скоростях нагрева (рисунок 3.23, экспериментальные точки), предварительный анализ кривых по модели Фридмана (рисунок 3.24), моделирования ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии (рисунок 3.23, расчетные кривые), прогнозирование образования литиевого феррита в изотермических условиях (рисунок 3.25).

а) б)

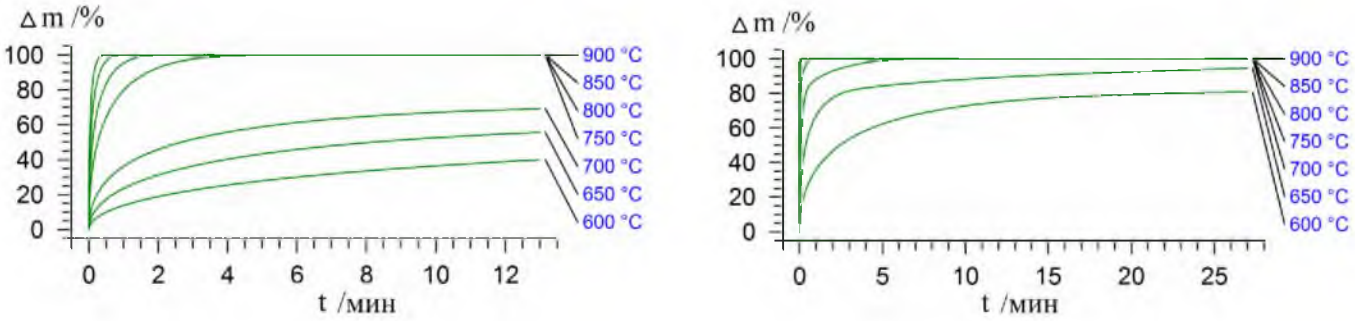



Рисунок 3.25 – Нормированное изменение веса вследствие разложения $Li_2CO_3$ от времени изотермической выдержки для смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) плотностью 1 г/см$^3$ (а) и 2.6 г/см$^3$ (б)

При изучении твердофазной реакции получения литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ удовлетворительный результат показало моделирование с применением двухстадийной последовательной реакции по схеме A→B→C с точками перехода от одной стадии к другой в области степени превращения $\alpha \sim 0.62, 0.76$ в зависимости от плотности смеси. Как и в случае получения литиевого феррита $LiFeO_2$, наилучшее моделирование показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели Яндера, на втором – Гинстлинга-Броунштейна.

Однако, значения энергии активации сильно отличаются друг от друга как от степени превращения, так и от плотности синтезируемой смеси. $E_a$ первого этапа, где происходит уменьшение веса вследствие разложения $Li_2CO_3$ за счет взаимодействия с $Fe_2O_3$, имеет близкие значения независимо от плотности смеси.

На втором этапе, на котором скорость реакции значительно возрастает за счет плавления карбоната лития, наблюдается значительный рост в значении $E_a$ для порошковой смеси плотностью 1 г/см$^3$. С увеличением плотности образцов до 2.6 г/см$^3$ энергия активации второго этапа значительно уменьшается.

Значения параметров Аррениуса, полученные с помощью неизотермического анализа, были использованы для прогнозирования образования $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в изотермических условиях с различной температурой изотермической выдержки (рисунок 3.25). Результаты показывают, что при температуре не ниже 750 °C происходит быстрое разложение $Li_2CO_3$ в порошковых смесях, что примерно на 50 °C больше, чем в случае синтеза плотных пресс-образцов литиевых ферритов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $LiFeO_2$.

### 3.2.3 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO

В данном разделе исследуется твердофазное взаимодействие в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO с целью получения литий-цинковых ферритов, состав которых соответствовал стехиометрической формуле шпинели $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ с $x$ = 0; 0.2; 0.4; 0.6. На рисунке 3.26 представлены термограммы для таких образцов, полученные с помощью термоанализатора при нагреве (рисунок 3.26а) и охлаждении в магнитном поле (рисунок 3.26б) смеси исходных реагентов.

Для всех ферритовых составов кривые ТГ/ДСК имеют качественно подобный вид полученным выше зависимостям для системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, однако из-за различной концентрации $Li_2CO_3$ ($C_{Li2CO3}$) в исходных смесях наблюдаются количественные различия в значениях площадей пиков ДСК ($S$) и общего изменения массы вследствие выхода $CO_2$ ($\Delta m_{CO2}$) из образцов. Основные параметры зависимостей ТГ/ДСК приведены в таблице 3.9.

Кривые ТГ для всех образцов имеют характерные признаки образования литиевых ферритов и, согласно расчетным значениям потери массы вследствие выхода $CO_2$, свидетельствуют о полном завершении разложения карбоната лития при неизотермическом нагреве. Так как с увеличением концентрации оксида цинка понижается концентрация карбоната лития в общей смеси, то весовые изменения, обусловленные выделением $CO_2$ и энтальпия разложения карбоната лития будут уменьшаться.

а) б)

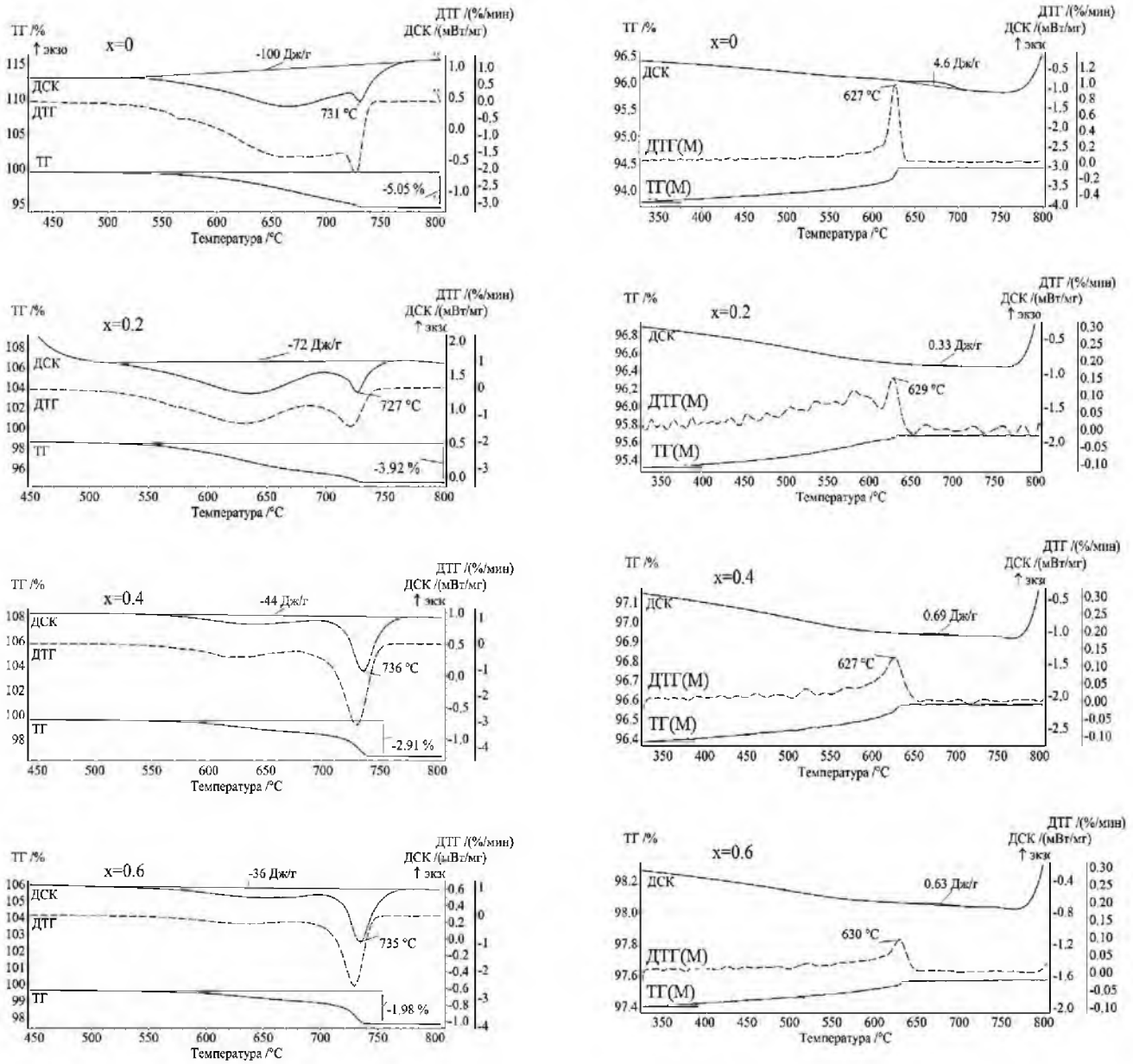



Рисунок 3.26 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТМ/ДСК анализ на охлаждении (б) смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO с различным содержанием цинка

Таблица 3.9 – Параметры зависимостей ТГ/ДСК смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO

| $x_{Zn}$ | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 |
|---|---|---|---|---|
| $C_{Li2CO3}$, вес. % | 8.5 | 6.64 | 4.88 | 3.19 |
| $\Delta m_{CO2}$, % | 5.04 | 3.92 | 2.91 | 1.98 |
| $S$, Дж/г | 100 | 72 | 44 | 36 |

Кривые ТГ, полученные на охлаждении в магнитном поле (рисунок 3.26б), показали весовые скачки ($\Delta H_{ТГ}$) при температуре Кюри, значение которой соответствует магнитному фазовому переходу в литиевом феррите $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. При этом на кривых ДСК наблюдаются небольшие экзотермические пики, связанные с полиморфным переходом β→α в образовавшейся переходной фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Так как значения площадей этих пиков значительно меньше для чистого литиевого феррита, то можно заключить что, при повышении содержания оксида цинка в исходной смеси помимо образования литиевого феррита могут образовываться слабомагнитные или немагнитные фазы. Так как при увеличении содержания цинка $x_{Zn}$>0.4 намагниченность феррита падает, то такими фазами могут быть литий-цинковые шпинели с высоким уровнем замещения.

Далее приведены результаты кинетического анализа твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, выполненного с помощью ТГ измерений при различных скоростях нагрева на термическом анализаторе. Кинетический анализ, как и в случае вышеприведенного анализа систем $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, включает измерение ТГ кривых при различных скоростях нагрева (рисунок 3.27, экспериментальные точки), предварительный анализ кривых по модели Фридмана (рисунок 3.28), моделирования ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии (рисунок 3.27, расчетные кривые, таблица 3.10), прогнозирование образования литиевого феррита в изотермических условиях (рисунок 3.29).

Характер изменения кривой $E_a$ (рисунок 3.28б) от степени превращения α указывает на протекание как минимум двухстадийной реакции, поэтому, как и в случае образования простого литиевого феррита, для литий-цинкового можно применить двухступенчатую модель (A→B→C) с различными параметрами Аррениуса.

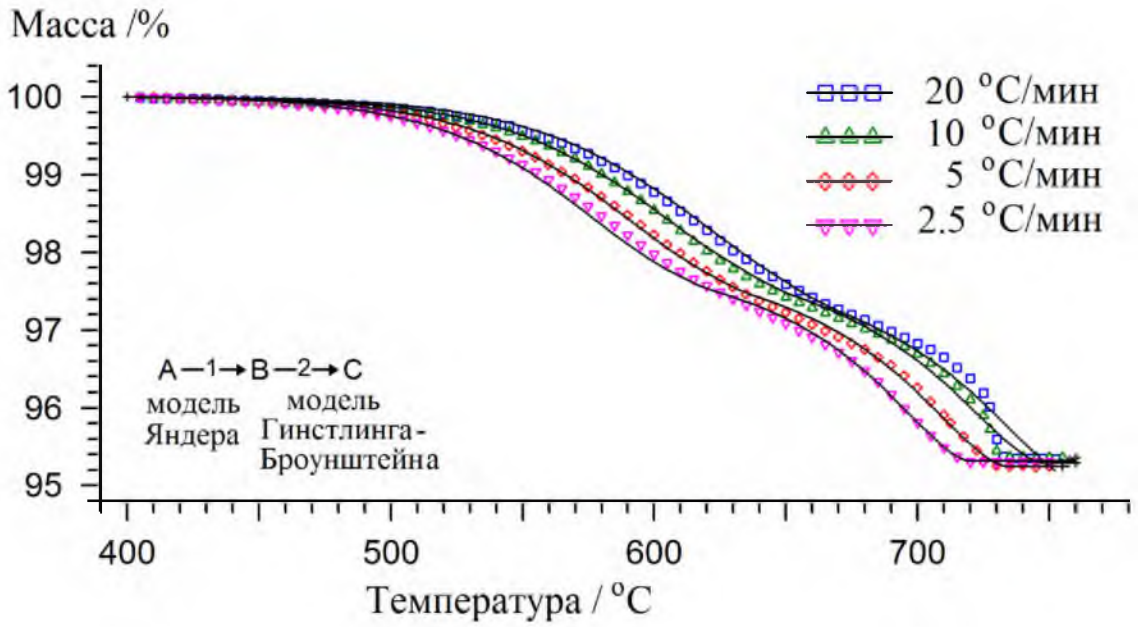



Рисунок 3.27 – Результаты моделирования ТГ кривых для системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

а) б)

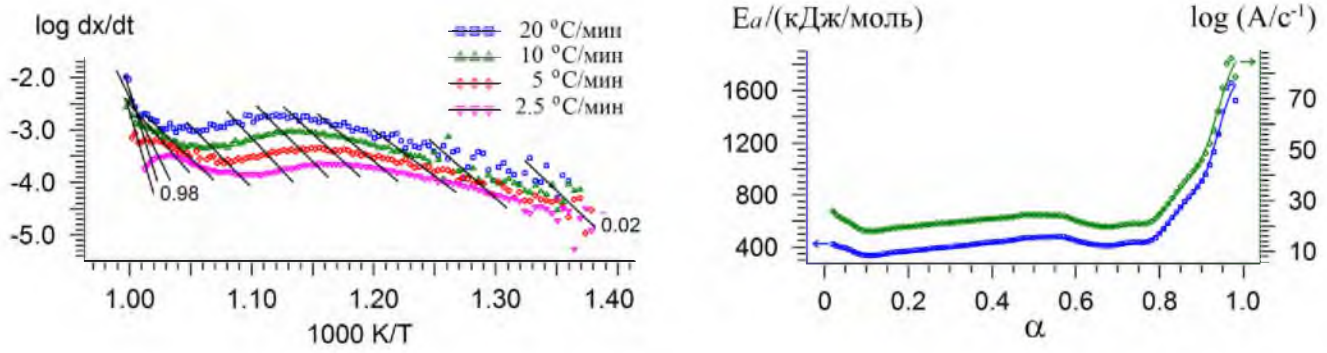



Рисунок 3.28 – Значения предэкпоненциального множителя (а) и энергии активации синтеза (б), полученные по модели Фридмана

Таблица 3.10 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования для смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO

| Плотность образца | log ($A_1$/c$^{-1}$) | $E_{a1}$ (кДж/моль) | log ($A_2$/c$^{-1}$) | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия (α) |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.6 г/см$^3$ | 14.3±0.3 | 292±5.1 | 18.2±0.8 | 397±5.9 | 0.48±0.01 |

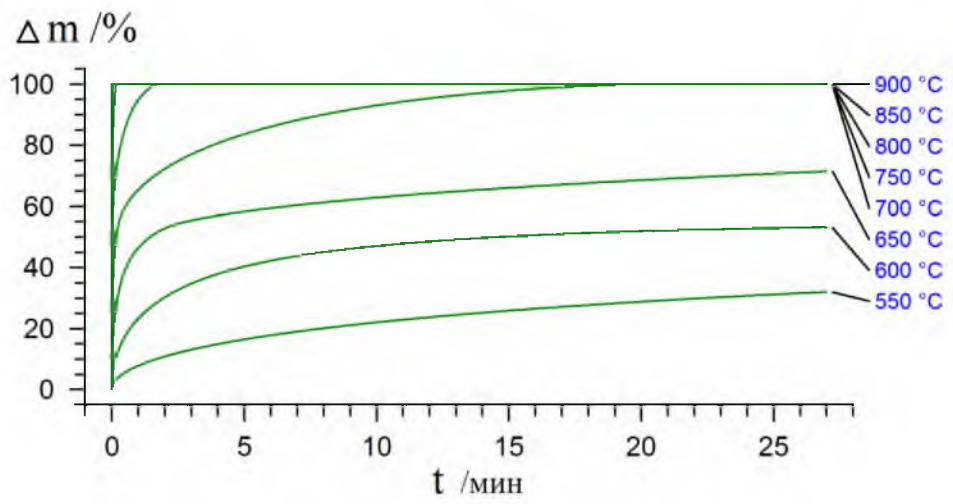



Рисунок 3.29 – Нормированное изменение веса вследствие разложения $Li_2CO_3$ от времени изотермической выдержки

Несмотря на более сложный механизм протекания твердофазной реакции получения литий-цинкового феррита удовлетворительный результат, как и в случае образования простых литиевых ферритов, показало моделирование с применением двухстадийной последовательной реакции по схеме A→B→C, где первый этап соответствует диффузионной модели Яндера, а второй – Гинстлинга-Броунштейна. Надо заметить, что переход от одной стадии к другой происходит в области степени превращения $\alpha \sim 0.49$, что немного ниже, чем для обоих литиевых ферритов.

При этом значения энергии активации, соответствующие первому и второму этапам выше, чем для соответствующих этапов литиевых ферритов этой же плотности.

Значения параметров Аррениуса, полученные с помощью неизотермического анализа, были использованы для прогнозирования образования литий-цинкового феррита в изотермических условиях с различной температурой изотермической выдержки (рисунок 3.29). Результаты показывают, что при температуре не ниже 700 °C и времени более 20 минут происходит полное разложение $Li_2CO_3$.

### 3.2.4 Система $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$

В данном разделе исследуется твердофазное взаимодействие в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ с целью получения литий-титановых ферритов, состав которых соответствовал стехиометрической формуле шпинели $Li_{0.5(1+x)}Ti_xFe_{2.5-1.5x}O_4$ с $x$ = 0; 0.2; 0.4; 0.6. На рисунке 3.30 представлены термограммы для таких образцов, полученные с помощью

термоанализатора при нагреве (рисунок 3.30а) и охлаждении в магнитном поле (рисунок 3.30б) смеси исходных реагентов.

а) б)

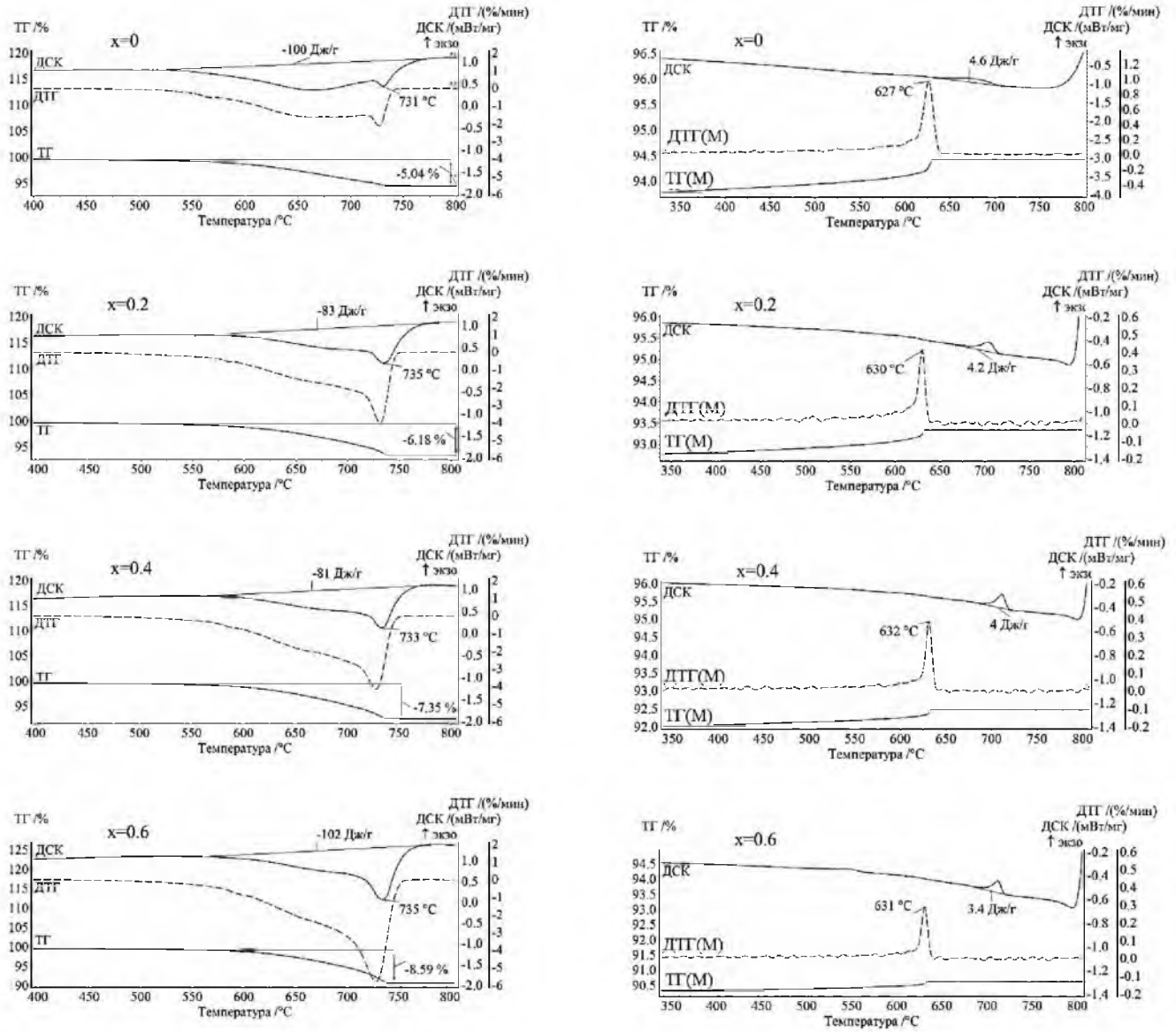



Рисунок 3.30 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТМ/ДСК анализ на охлаждении (б) смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ с различным содержанием титана

Результаты термического анализа показали, что, как и в случае литий-цинковой ферритовой системы, кривые ТГ/ДСК смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ имеют качественно подобный вид зависимостям системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$. Из-за различной концентрации $Li_2CO_3$ в исходных смесях наблюдаются количественные различия в значениях площадей пиков ДСК и общего изменения массы вследствие выхода $CO_2$ из образцов. Основные параметры зависимостей ТГ/ДСК приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Параметры зависимостей ТГ/ДСК смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$– $TiO_2$

| $X_{Ti}$ | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 |
|---|---|---|---|---|
| $C_{Li2CO3}$, вес. % | 8.5 | 10.38 | 12.34 | 14.4 |
| $\Delta m_{CO2}$, % | 5.04 | 6.18 | 7.35 | 8.59 |
| $S$, Дж/г | 100 | 83 | 81 | 102 |

Кривые ТГ для всех образцов имеют характерные признаки образования литий-титановых ферритов и, согласно расчетным значениям потери массы вследствие выхода $CO_2$, свидетельствуют о полном завершении разложения карбоната лития при неизотермическом нагреве до 800 °С. Так как с увеличением концентрации оксида титана повышается концентрация карбоната лития в общей смеси, то весовые изменения, обусловленные выделением $CO_2$ и энтальпия разложения карбоната лития будут увеличиваться.

По кривым ТГ/ДТГ, полученным при охлаждении образцов (рисунок 3.30б), зафиксирована температура Кюри, значение которой соответствует магнитному фазовому переходу в литиевом феррите $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. При этом на кривых ДСК наблюдаются небольшие экзотермические пики, связанные с полиморфным переходом $\beta \rightarrow \alpha$ в образовавшейся переходной фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Несмотря на увеличение концентрации $Li_2CO_3$ с увеличением $x$ в смеси, концентрация литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, который синтезируется как переходная фаза, является убывающей функцией состава. Этот результат также можно связать с конкурирующими процессами образования слабомагнитных фаз на основе литий-титановых феррошпинелей с высоким уровнем замещения или немагнитных фаз с содержанием титана.

Сравнивая ТГ/ДСК кривые для образцов с разной исходной плотностью (рисунок 3.31) можно сделать вывод, что, как и в случае чистого литиевого феррита, твердофазное взаимодействие в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ сильно зависит от степени компактирования образцов. Так, в образцах, спрессованных при 200 МПа, при нагреве уже наблюдается образование шпинельной фазы литиевого феррита, однако, судя по площади пика ДСК, количество этой фазы при ~ 750 °С намного меньше, чем для литиевого феррита с такой же плотностью.

Кинетический анализ твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ был проведен для образцов литий-титанового феррита $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ с разной исходной плотностью: свободно засыпанный в тигель порошок плотностью 1 г/см$^3$ и прессовка плотностью 2.6 г/см$^3$ (см. рисунки 3.32, 3.33, 3.34 и таблицу 3.12).

а) б)

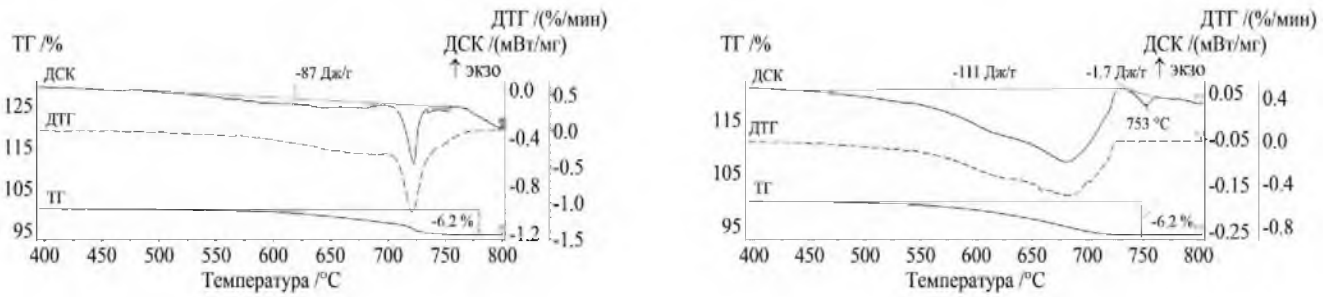
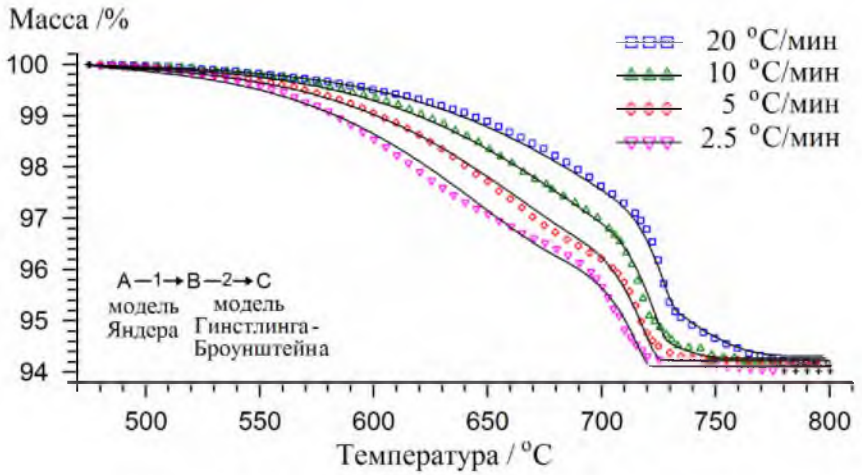



Рисунок 3.31 – ТГ/ДСК анализ порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ свободно засыпанного в тигель с плотностью 1 г/см$^3$ (а) и прессовки плотностью 2.6 г/см$^3$ (б)

а)




б)

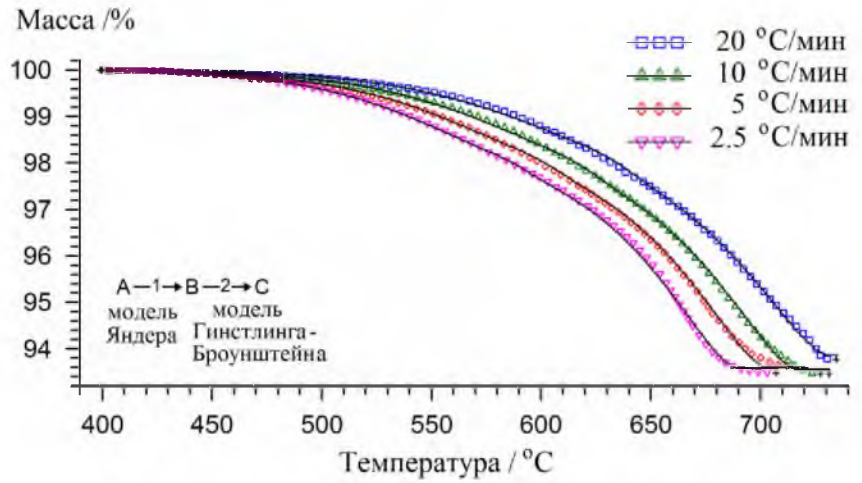



Рисунок 3.32 – Результаты моделирования ТГ кривых для порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ плотностью 1 г/см$^3$ (а) и 2.6 г/см$^3$ (б): символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 3.12 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью нелинейной регрессии для порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ с разной плотностью

| Плотность образца | log ($A_1$/с$^{-1}$) | $E_{a1}$ (кДж/моль) | log ($A_2$/с$^{-1}$) | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия (α) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 г/см$^3$ | 14.8±0.2 | 272±3.3 | 35.7±0.6 | 708±4.4 | 0.69±0.01 |
| 2.6 г/см$^3$ | 12.5±0.1 | 258±1.3 | 17.5±0.2 | 380±1.3 | 0.31±0.01 |

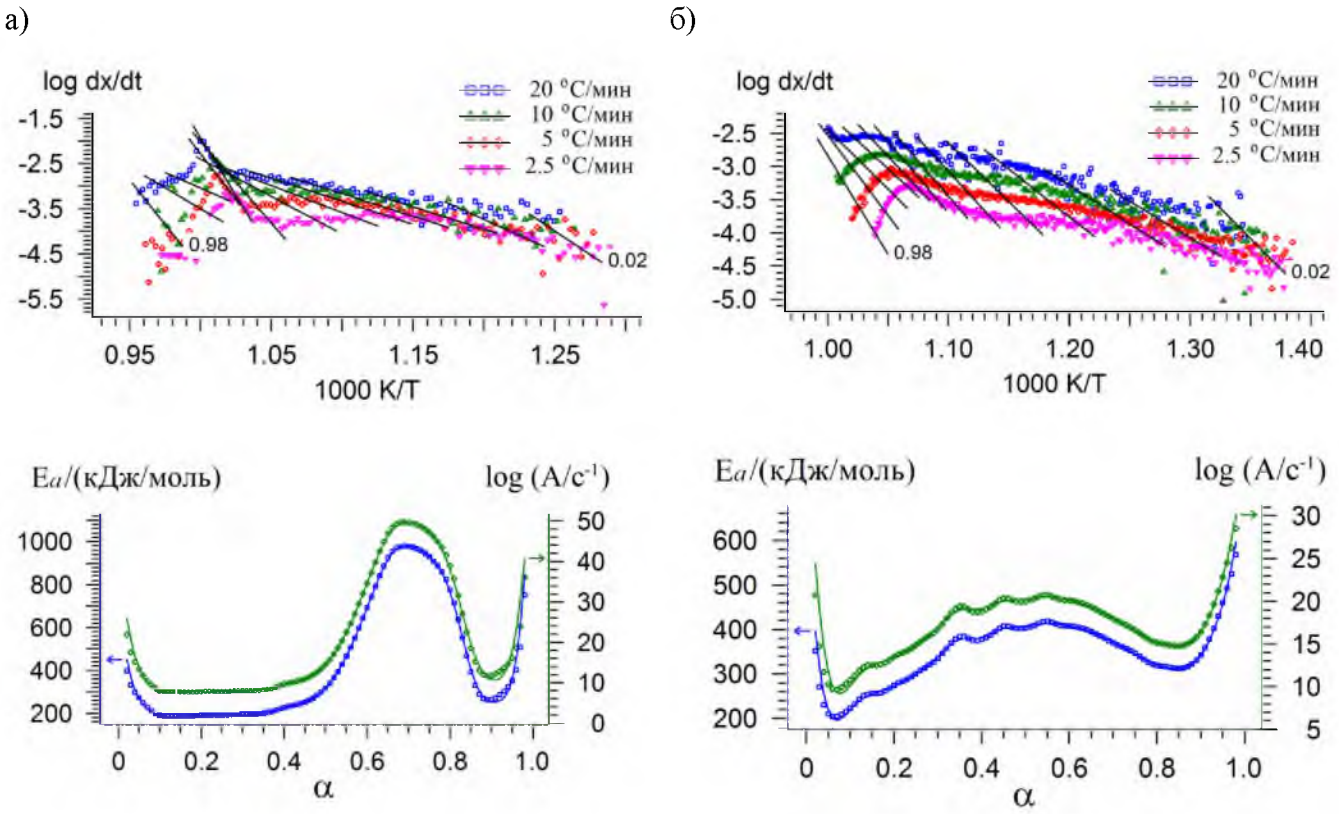



Рисунок 3.33 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана для порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ плотностью 1 г/см$^3$ (а) и 2.6 г/см$^3$ (б)

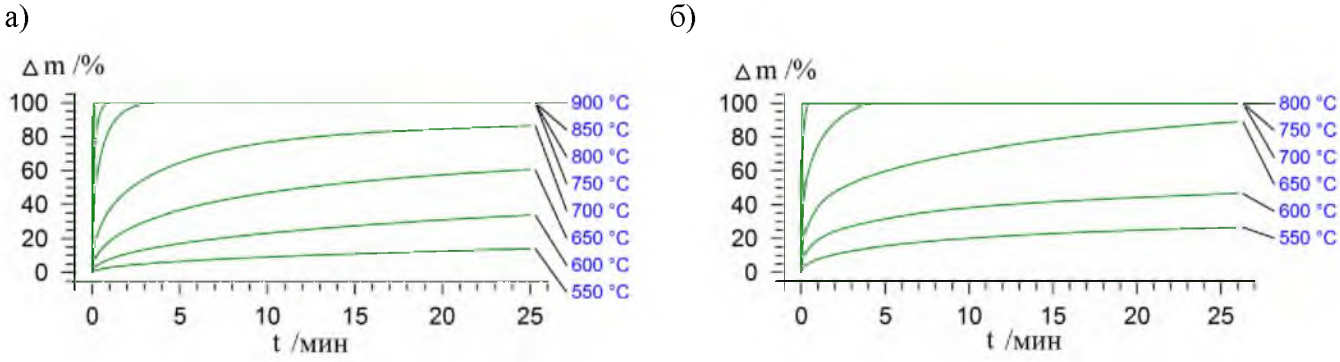



Рисунок 3.34 – Нормированное изменение веса вследствие разложения $Li_2CO_3$ от времени изотермической выдержки для порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ плотностью 1 г/см$^3$ (а) и 2.6 г/см$^3$ (б)

## 3.3 Твердофазные взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO при изотермическом нагреве

В настоящем разделе работы рассмотрены вопросы улучшения химической и фазовой однородности синтезированных порошков литий-замещенных ферритов с помощью введения операции промежуточных помолов и перемешиваний порошков с повторным их прессованием и последующим синтезом.

Синтез литий-цинковых ферритов $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ с $x_{Zn}$=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 и 0.6. проводился при температуре изотермической выдержки 800 °С. Для этого исходная смесь была разделена на две партии: образцы *А* – после компактирования синтезировались в течение 360 минут; образцы *Б* – синтезировались также в течение 360 минут, но через каждые 120 минут изотермической выдержки добавлялась операция промежуточного помола и перемешивания порошка в агатовой ступке с пятикратным протиранием через сетку и последующим компактированием.

### 3.3.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 3.35 представлены рентгеновские дифрактограммы для образцов *А* и *Б*, синтезированных при максимальном времени изотермической выдержки. Все наблюдаемые рефлексы для всех синтезированных ферритов принадлежат шпинельной фазе.

Для образцов *А* в малоугловой области при 2θ ≈ 15°, 23° и 26° (обозначены *) наблюдаются сверхструктурные отражения (110), (210) и (211), которые свидетельствуют о присутствии упорядоченной фазы литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Образцы *Б* характеризуются заметным снижением интенсивностей данных рефлексов и существенным уменьшением полуширины остальных отражений, что указывает на более высокую степень однофазности синтезированных при данном режиме ферритов.

### 3.3.2 Термический анализ

ТГ/ДСК измерения проводились в магнитном поле, методика которого приведена в п. 2.6.3, на синтезированных образцах с максимальной для термического анализатора скоростью нагрева 50 °С/мин для обеспечения минимального дополнительного времени нагрева. На рисунке 3.36 приведены зависимости ТГ(М)/ДСК для образцов *А* и *Б* с различным временем изотермической выдержки.

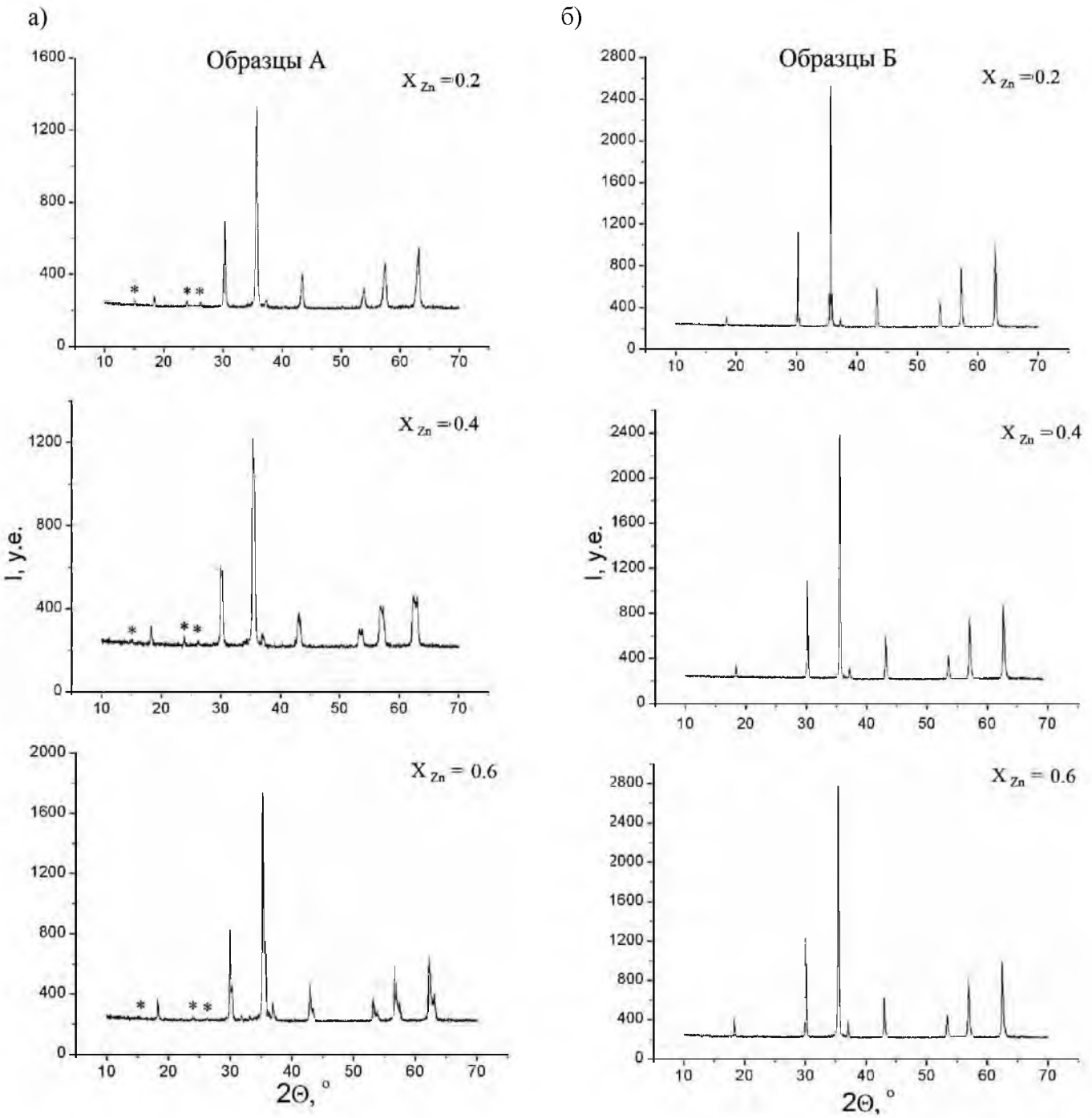



Рисунок 3.35 – Дифрактограммы синтезированных образцов *А* (а) и образцов *Б* (б) на основе литий-цинковых ферритов

Термический анализ исследуемых образцов позволил наблюдать изменения, обусловленные образованием магнитных шпинельных фаз на основе анализа весовых скачков при температурах Кюри для каждой из присутствующих в образце магнитной фазы. При этом количество пиков на кривой ДТГ(М) характеризует количество доминирующих в образце магнитных фаз.

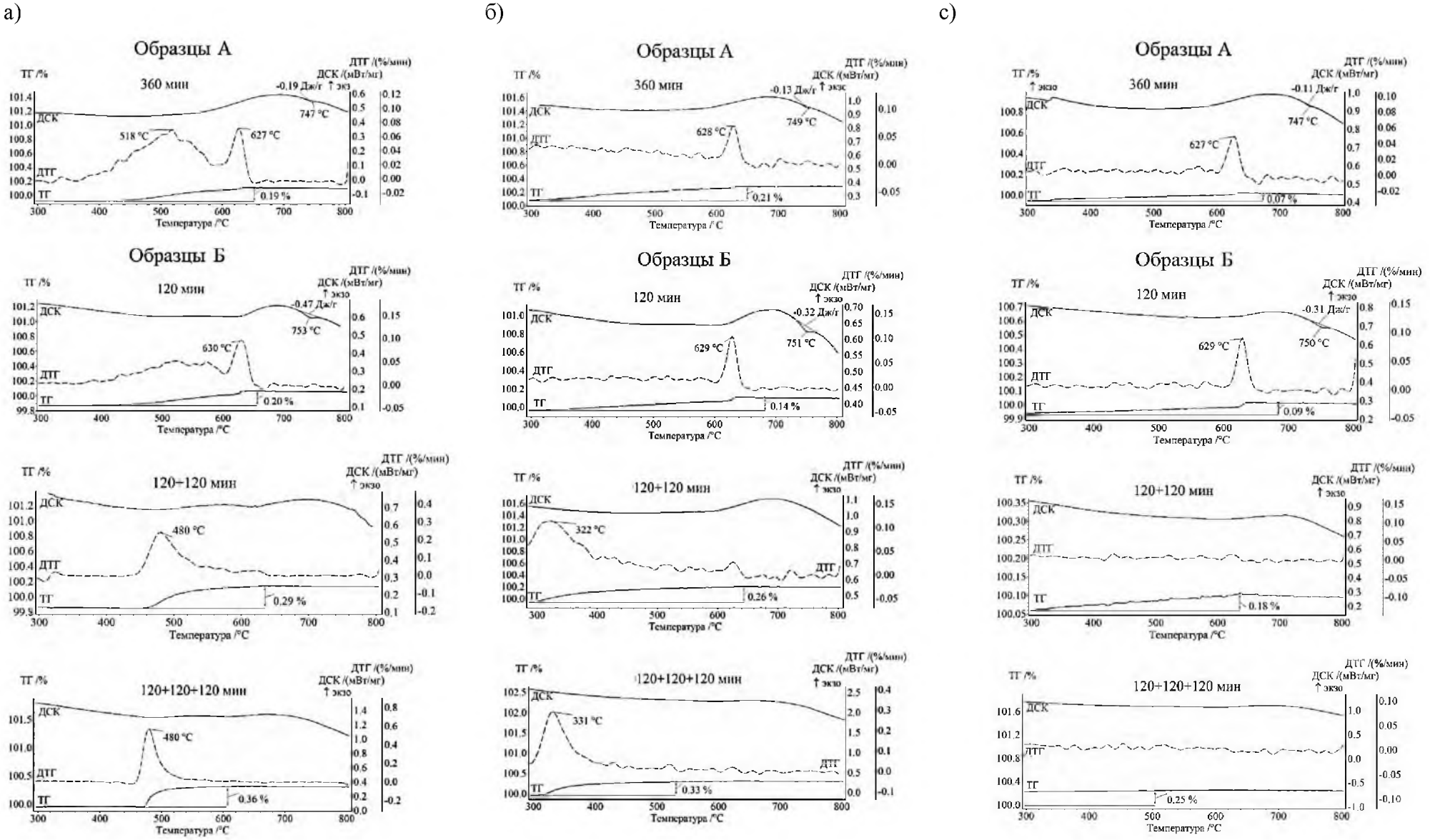



Рисунок 3.36 – ДСК и ТМ анализ литий-цинкового феррита $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ с $x_{Zn}$=0.2 (а), $x_{Zn}$=0.4 (б), $x_{Zn}$=0.6 (в)

Для образцов *Б* всех составов при длительности синтеза 120 минут на кривой ДСК наблюдаются небольшие эндотермические пики при температуре ~750°С, обусловленные α→β переходом в фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Площадь данного пика убывает с ростом $x_{Zn}$. Весовые скачки на ТГ(М) кривых при ~ 630°С, соответствующие магнитному фазовому переходу в $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, также подтверждают наличие данной фазы в образцах. Заметим, что увеличение длительности синтеза до 360 минут без помолов и перемешиваний (образцы *А*) снижает количество, но полностью не устраняет присутствие фазы литиевого феррита.

При введении операций помола и перемешивания фаза литиевого феррита исчезает уже при длительности синтеза 240 мин (образцы *Б*, 120+120 минут). То есть в данных образцах литиевый феррит как переходная фаза полностью расходуется на образование литий-замещенных фаз, температура Кюри которых наблюдается при более низких температурах термического анализа. Положения пиков ДТГ(М) литий-замещенных фаз зависят от концентрации цинка в составе исходной смеси и закономерно смещаются в сторону более низких температур с увеличением $x_{Zn}$. Таким образом, можно полагать, что литий-замещенные фазы соответствуют фазам литий-цинковых ферритов.

В образцах *А* пики ДТГ(М), связанные с образованием фаз LiZn феррита, либо имеют широкий вид, связанный с присутствием в образце широкого спектра литий-цинковых фаз (рисунок 3.36), либо сильно размыты из-за понижения намагниченности феррита при $x_{Zn}>0.4$. Однако с введением операций помола и перемешивания и увеличением длительности синтеза в образцах *Б* полуширина данного пика уменьшается, а высота увеличивается, что говорит о высоком содержании конечной фазы литий-цинкового феррита заданного химического состава.

На рисунке 3.37 приведены ДТГ(М) кривые, измеренные в режиме охлаждения. Данный режим позволяет исключить возможное влияние на результат измерений остаточной намагниченности ферритовых фаз, так как образцы после неизотермического нагрева до 800 °С находились в размагниченном состоянии. Из сравнения кривых ДТГ(М) для образцов *А* и *Б*, синтезированных при одинаковой длительности 360 мин, хорошо видна значимость операций помолов и перемешиваний на фазовую гомогенность конечных продуктов синтеза.

Измерения кривых ДТГ(М) в комплексе с рентгенофазовыми измерениями образцов состава $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$, синтезированных при 800 °С в течение 360 минут с введением операций помолов и перемешиваний, позволили установить зависимость температурного положения пиков ДТГ(М) от концентрации цинка, характеризующая распределение температуры Кюри в образцах. Данная зависимость приведена на рисунке 2.23 главы 2.

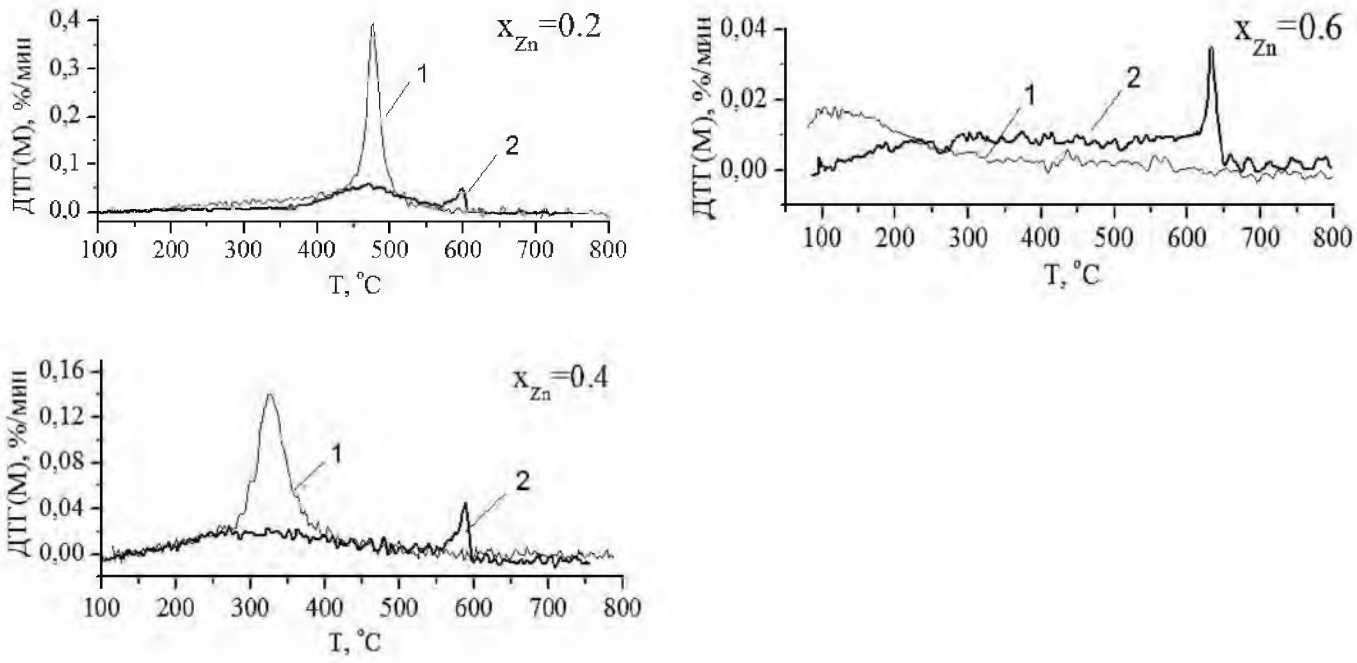



Рисунок 3.37 – ДТГ(М) зависимости литий-цинковых ферритов, измеренные в режиме охлаждения: 1 – образцы *Б*; 2 – образцы *А*

### 3.4 Твердофазные взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при изотермическом нагреве

Для изучения твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ была приготовлена партия образцов – смесей исходных реагентов с целью синтеза литий-титановых ферритов $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ с $x_{Ti}$= 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 и 0.6.

Первоначально температура синтеза, как и в случае синтеза литий-цинковых ферритов, равнялась 800 °С. Образцы также были разбиты на две партии: образцы *А* – после компактирования синтезировались в течение 480 минут и образцы *Б* – синтезировались также в течение 480 минут, но через каждые 120 минут изотермической выдержки добавлялась операция промежуточного помола и перемешивания. Впоследствии результаты анализа синтезированных смесей показали, что данный температурно-временной режим синтеза недостаточен для получения гомогенных по фазовому составу образцов литий-титановых ферритов. Таким образом, температура синтеза была повышена до 1000 °С.

### 3.4.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунках 3.38 и 3.39 представлены рентгеновские дифрактограммы для образцов *А* и *Б*, синтезированных при 800 °С (рисунок 3.38) и 1000 °С (рисунок 3.39) и максимальном времени изотермической выдержки 480 минут. Все наблюдаемые рефлексы для всех синтезированных ферритов принадлежат шпинельным фазам, включая фазу литиевого феррита $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, наличие которой можно определить по рефлексам в малоугловой области при $2\theta \approx 15°$, 23° и 26° (обозначены *).

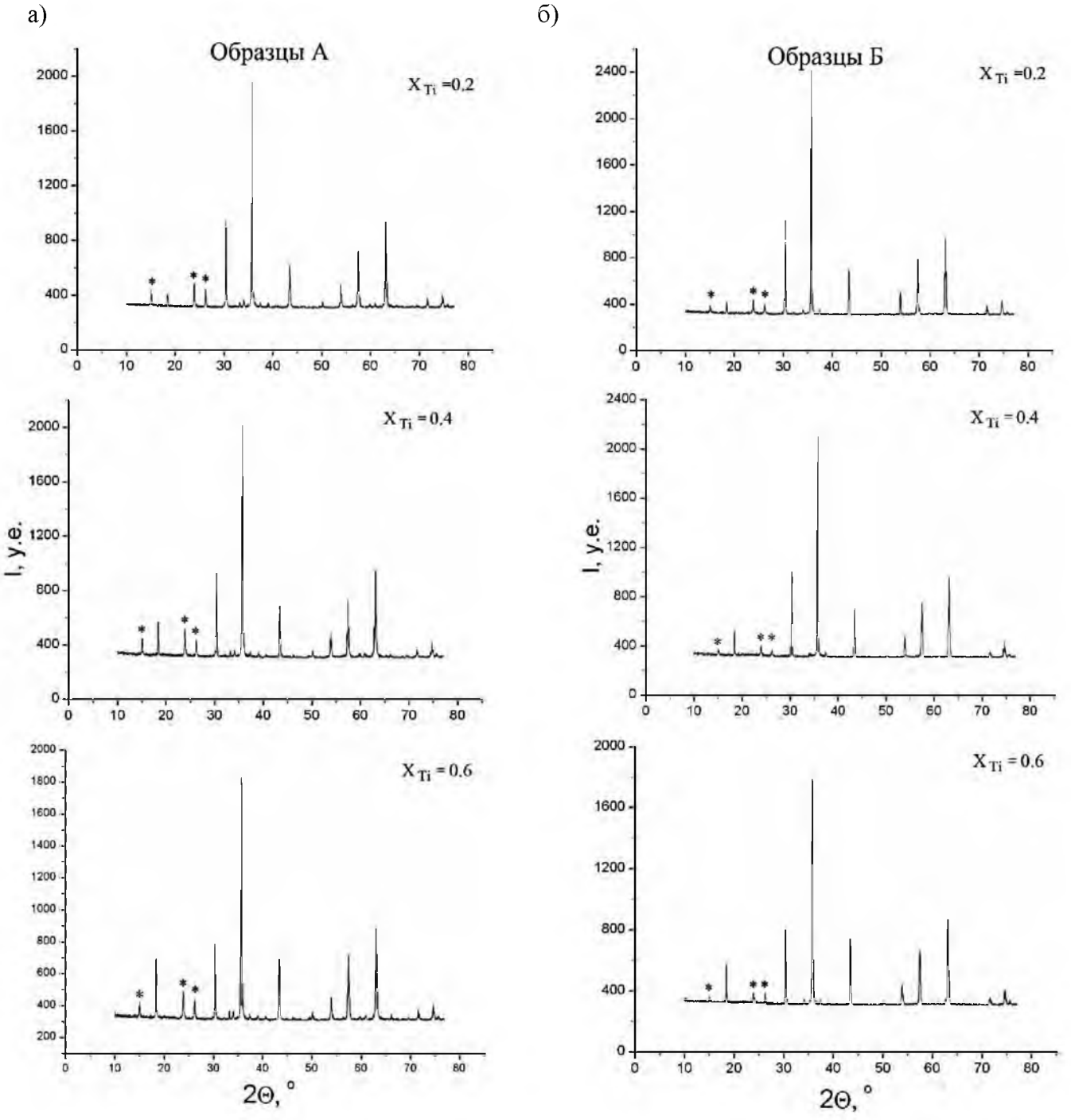



Рисунок 3.38 – Дифрактограммы синтезированных при 800 °С образцов *А* (а) и образцов *Б* (б) на основе литий-титановых ферритов

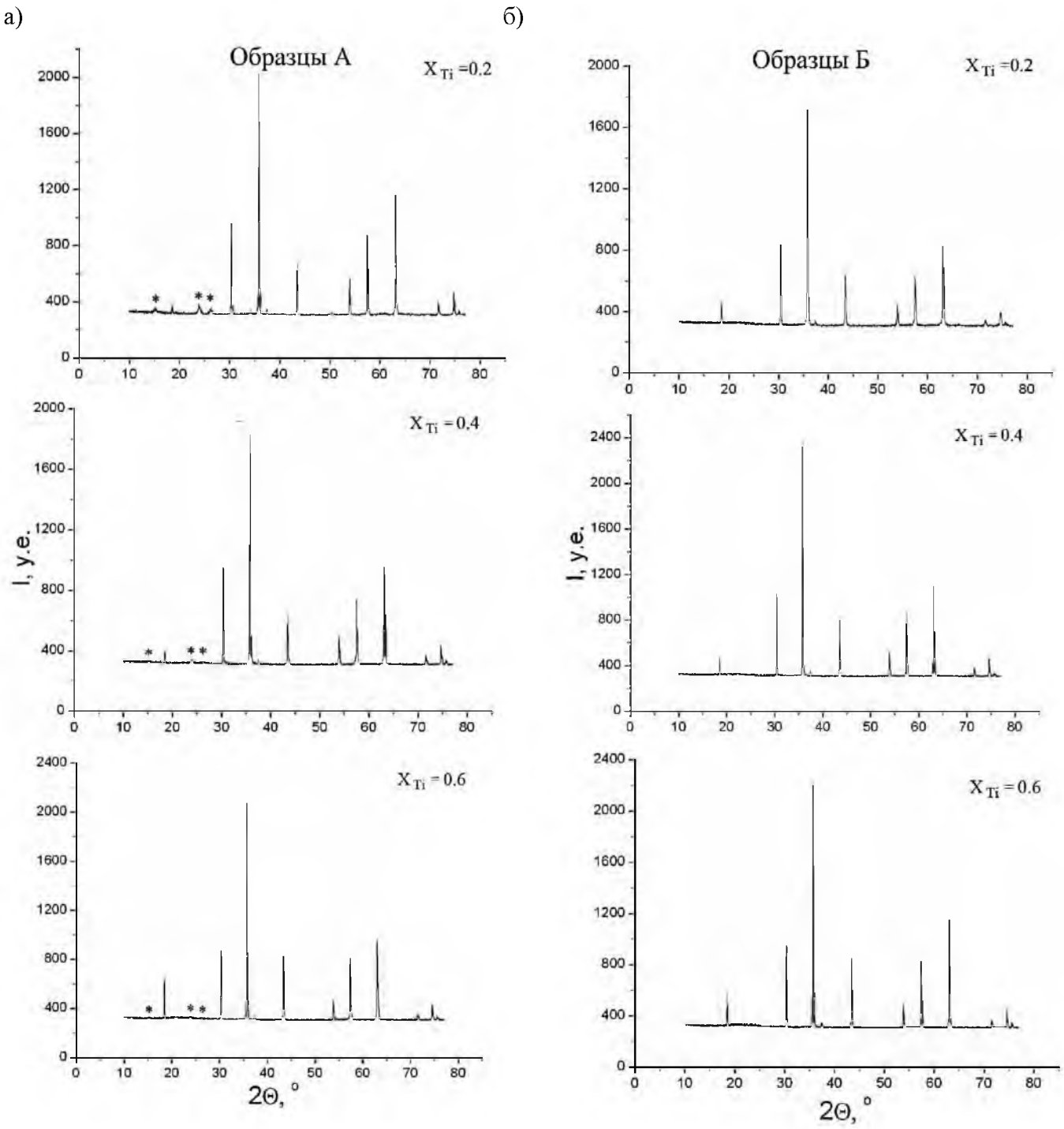



Рисунок 3.39 – Дифрактограммы синтезированных при 1000 °С образцов *А* (а) и образцов *Б* (б) на основе литий-титановых ферритов

Из представленных диаграмм видно, что все образцы, синтезированные при 800 °С содержат в своем составе фазу литиевого феррита. Образцы *Б* характеризуются снижением интенсивностей рефлексов от этого феррита, однако промежуточные операции помолов и перемешиваний полностью его не устраняют. Анализ показал, что при повышении концентрации титана в исходной смеси количество литиевого феррита убывает. Такой же

вывод был ранее сделан при исследовании неизотермического нагрева системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ (см. рисунок 3.30).

Увеличение температуры синтеза до 1000 °С не привело к однофазности ферритов образцов *А* (рисунок 3.39). Однако, введение промежуточных помолов и перемешиваний существенно повысило гомогенность фазового состава литий-титановых ферритов при такой же длительности синтеза. Дифрактограммы таких образцов удовлетворительно описывались как монофазная литий-титановая шпинель, что позволило получить зависимость параметра решетки феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ от $x$ (см. рисунок 2.11).

### 3.4.2 Термический анализ

На рисунке 3.40 приведены зависимости ТГ(М)/ДСК, полученные в режиме нагрева, для образцов *А* и *Б*, синтезированных при 800 °С с различным временем изотермической выдержки.

Как и для литий-цинкового феррита, для образцов *Б* литий-титанового феррита всех составов при длительности синтеза 120 минут и для всех образцов *Б* на кривых ДСК наблюдаются небольшие эндотермические пики при температуре ~750 °С, обусловленные $\alpha \rightarrow \beta$ переходом в фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, площадь которых убывает как с ростом $x_{Zn}$, так и с длительностью синтеза. Зарегистрированная температура Кюри при ~ 630°С, соответствующая магнитному фазовому переходу в $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, также подтверждает наличие данной фазы в образцах.

Термический анализ образцов *А* показал, что увеличение длительности синтеза до 480 минут снижает количество, но полностью не устраняет присутствие фазы литиевого феррита. При такой же длительности синтеза, но с включением операций размола и перемешивания, ДТГ(М) кривая для всех образцов имеет широкий вид с двумя пиками, соответствующими магнитному фазовому переходу в литиевом феррите при ~ 630°С и литий-замещенным фазам с температурами, близкими по значению с температурой Кюри литий-титановых ферритов соответствующего состава. Особенно хорошо влияние операции помолов и перемешиваний видно по зависимостям ДТГ(М), измеренными в режиме охлаждения (рисунок 3.41).

Таким образом, в отличие от смеси $Li_2CO_3$-ZnO-$Fe_2O_3$, твердофазное взаимодействие в смеси $Li_2CO_3$-$TiO_2$-$Fe_2O_3$ при температуре 800 °С в течении 8 часов с включением размолов и перемешиваний не приводит к получению гомогенных по фазовому составу литий-титановых ферритов.

Как следует из вышеприведенных данных рентгенофазового анализа, хорошей гомогенности по фазовому составу можно достичь путем проведения реакции при более высоких температурах.

а) б) в)

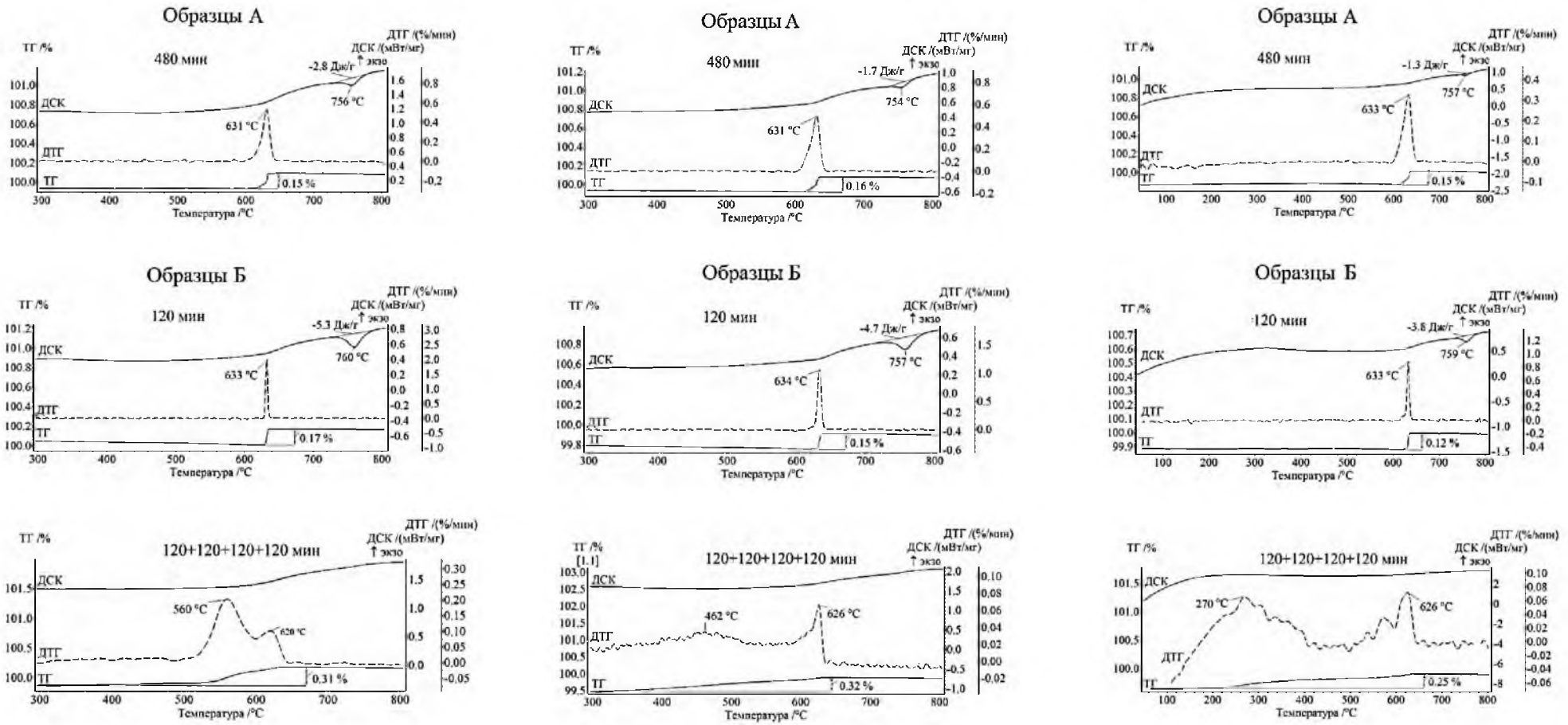



Рисунок 3.40 – ДСК и ТМ анализ феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ с $x_{Ti}$=0.2 (а), $x_{Ti}$=0.4 (б) и $x_{Ti}$=0.6 (в) после синтеза при 800 °С

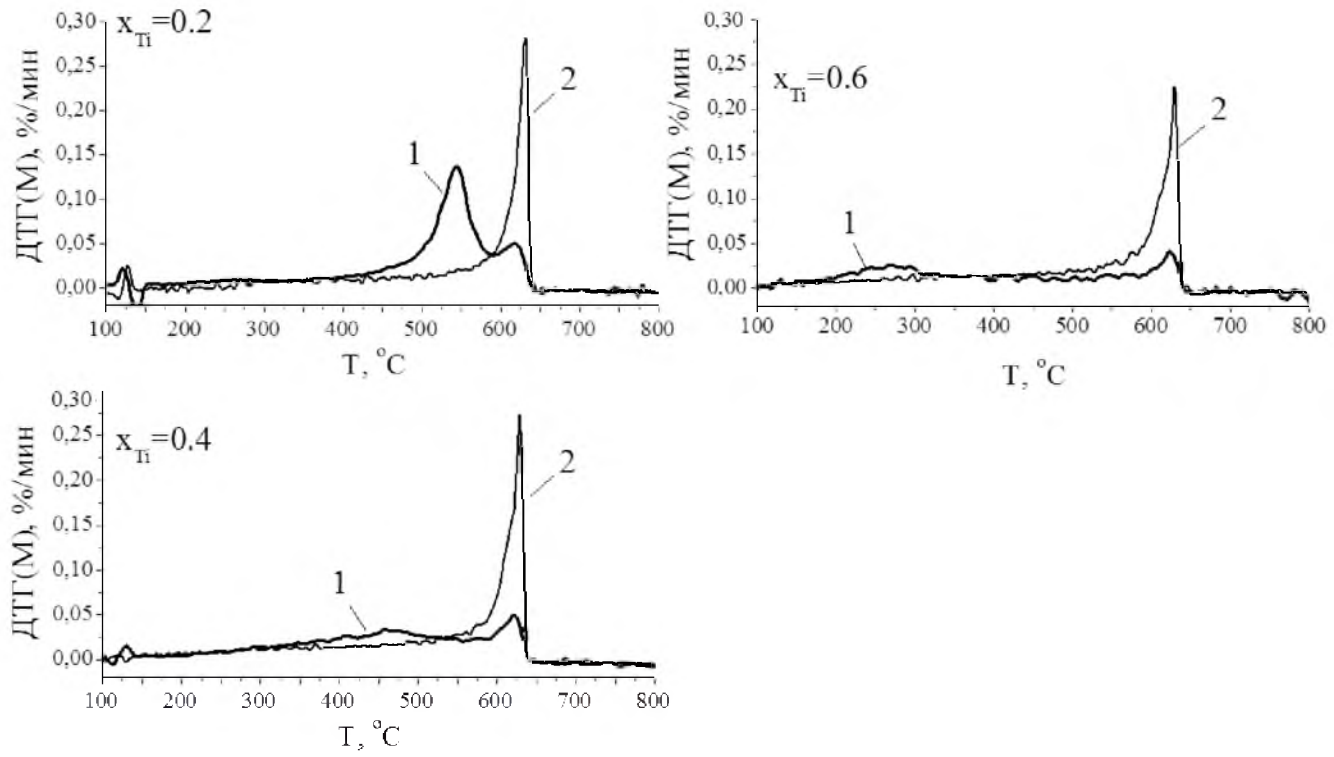



Рисунок 3.41 – ДТГ(М) зависимости, измеренные в режиме охлаждения, литий-титановых ферритов, синтезированных при 800 °С: 1 – образцы *Б*; 2 – образцы *А*

На рисунках 3.42 и 3.43 представлены результаты ТГ/ДСК анализа литий-титановых ферритов, синтезированных при 900 °С (рисунок 3.42) и 1000 °С (рисунок 3.43) в течении 8 часов. Из результатов следует, что все образцы, синтезированные при 900 °С в течение непрерывного изотермического нагрева характеризуются, судя по температуре Кюри, наличием магнитной фазы, по составу близкой к фазам литиевого феррита с небольшим замещением по титану, независимо от исходного состава ферритов.

С введением операции помолов и перемешиваний пик ДТГ(М) смещается в область более низких температур, и чем больше замещение по титану, тем меньше температура Кюри синтезированного феррита.

Однако, судя по поведению кривых ДТГ(М), которые имеют сильную размытость и низкую интенсивность, полученные таким образом ферриты не гомогенны по фазовому составу и имеют широкий набор литий-замещенных титаном фаз.

Только при увеличении температуры до 1000 °С и с включением промежуточных помолов и перемешиваний образцы, согласно наблюдаемым пикам ДТГ(М) по их высоте и полуширине, характеризуются высоким содержанием фазы с температурой магнитного

фазового перехода, близкой к температуре Кюри литий-титановых ферритов соответствующего по химической формуле состава.

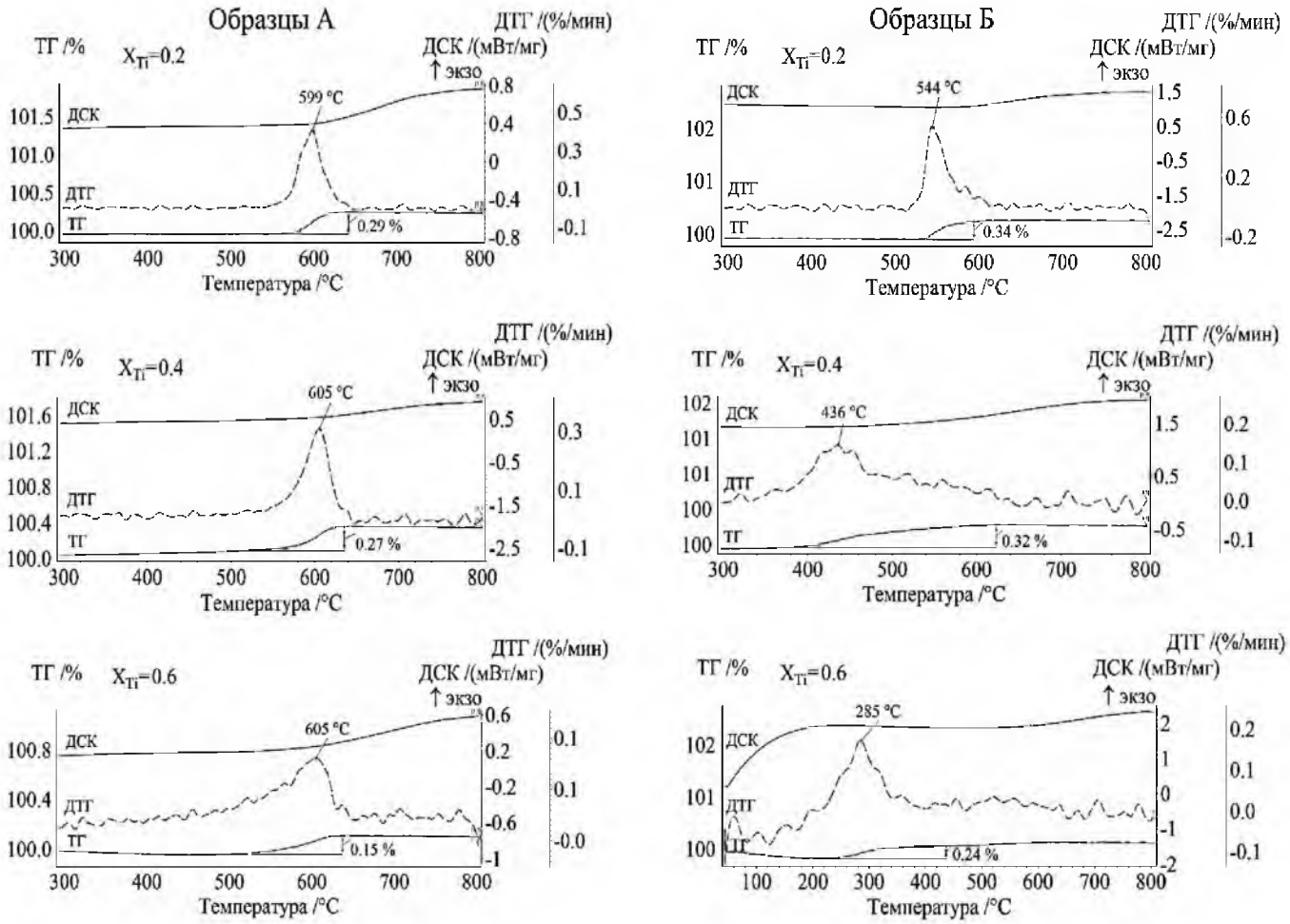



Рисунок 3.42 – ДСК и ТМ анализ феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ после синтеза при 900 °C в течение 8 часов

Измерения кривых ДТГ(М) в комплексе с рентгенофазовыми измерениями образцов состава $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$, синтезированных при 1000 °C в течение 480 минут с введением операций помолов и перемешиваний, позволили установить зависимость температурного положения пиков ДТГ(М) от концентрации титана, характеризующая распределение температуры Кюри в образцах. Данная зависимость приведена на рисунке 2.23 главы 2.

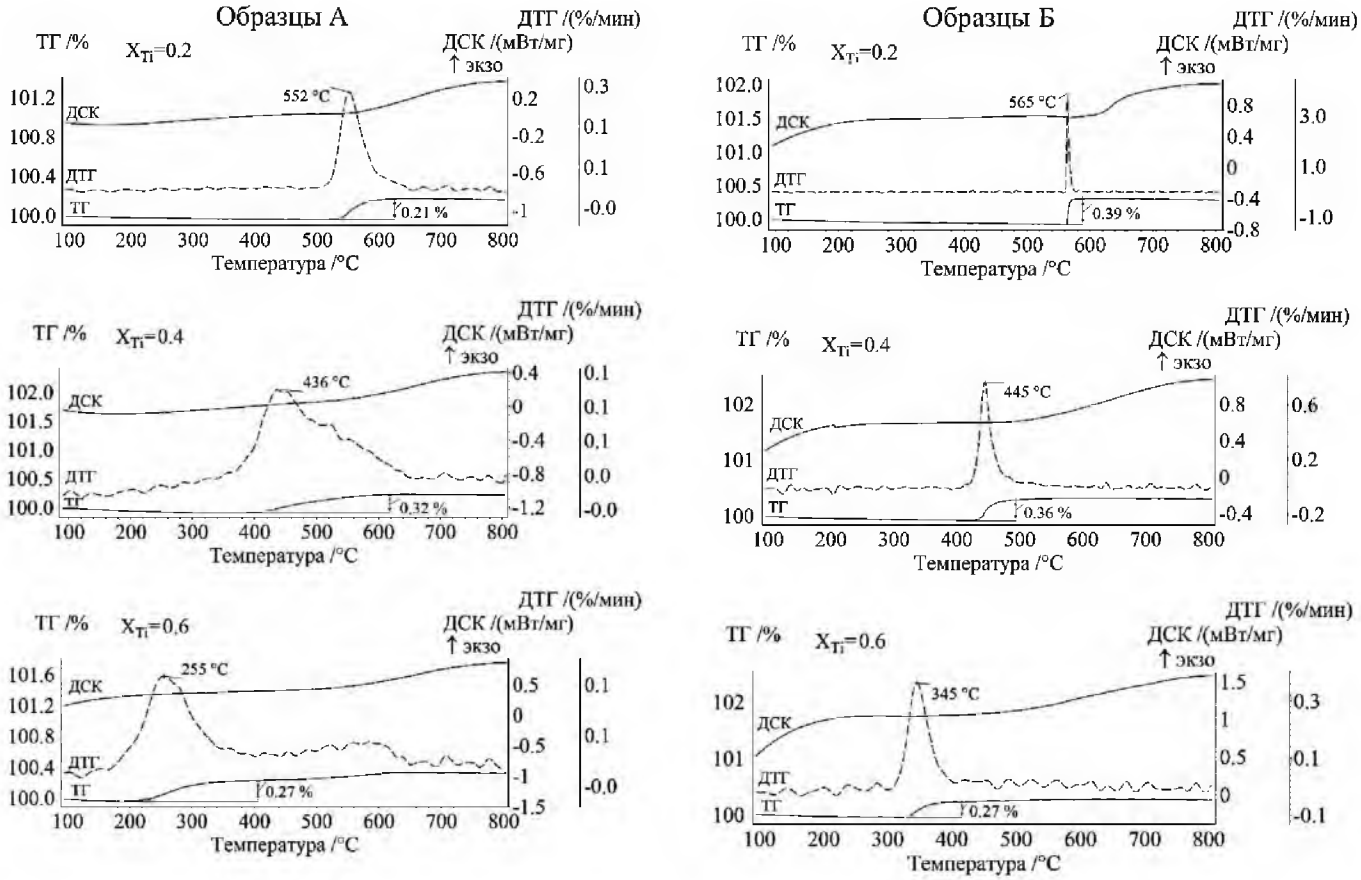



Рисунок 3.43 – ДСК и ТМ анализ феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ после синтеза при 1000 °C в течение 8 часов

### 3.5 Магнитные свойства реакционных смесей, синтезированных при высокотемпературном обжиге

Согласно литературным источникам, информация по магнитным свойствам литий-замещенных ферритов весьма ограничена. К тому же, магнитные параметры весьма чувствительны к предыстории исходных порошковых реагентов, которые могут содержать неконтролируемые примеси в своем составе.

Известно, что удельная намагниченность насыщения ($\sigma_s$) и эффективное поле магнитной анизотропии ($H_A$) являются функциональными характеристиками ферритов, которые определяют сферу их применения. Величина намагниченности насыщения задает частотный диапазон применения ферритов. Эффективное поле магнитной анизотропии влияет на размеры доменов и доменных стенок и от её величины зависят: динамика процессов перемагничивания, форма петли гистерезиса, температурная зависимость магнитных параметров [296, 297].

Поэтому, в настоящем разделе изучены важнейшие магнитные параметры, включая $\sigma_s$ и $H_A$, контрольных образцов на основе литий-цинковых и литий-титановых ферритов, режимы

получения которых описаны в предыдущем разделе. Методика измерения этих характеристик изложена в главе 2.

На рисунке 3.44 представлены зависимости $\sigma_s$ от $x_{Zn}$, $x_{Ti}$ литий-цинковых (рисунок 3.44, кривая 1) и литий-титановых (рисунок 3.44, кривая 2) ферритов. Удельная намагниченность исследуемых литий-цинковых ферритов увеличивается с увеличением $x_{Zn}$ до ~ 0.3, затем резко уменьшается. Такое поведение $\sigma_s$ от концентрации цинка хорошо согласуется с теорией Нееля [3, 9], согласно которой результирующая намагниченность феррита, представляющая собой разность магнитных моментов октаэдрической (*B*) и тетраэдрической (*A*) подрешеток, возрастает за счет диамагнитного замещения ионами цинка тетраэдрических позиций в катионной подрешетке, уменьшающие ее магнитный момент. Но при этом ослабевает отрицательное обменное *A–B* взаимодействие между катионами подрешеток.

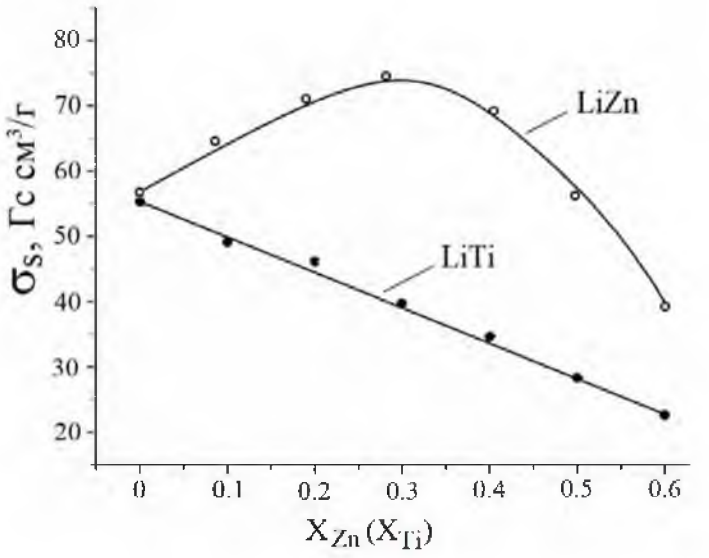



Рисунок 3.44 – Зависимости удельной намагниченности от $x_{Zn}$ и $x_{Ti}$ контрольных образцов литий-замещенных ферритов $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$

Когда концентрация цинка достигает определенного значения, то интенсивность *A–B* взаимодействия становиться меньше интенсивности отрицательного внутри-подрешеточного *B–B* взаимодействия, из-за чего происходит частичная разориентация спиновых моментов в *B* подрешетке и ее магнитный момент начнет понижаться. Соответственно, будет понижаться и суммарный момент магнетика.

Зависимость $\sigma_s$ от $x_{Ti}$ имеет примерно линейный убывающий вид, что также хорошо согласуется с теорией Нееля. Поскольку ионы титана, в отличие от ионов цинка, занимают октаэдрические узлы катионной подрешетки шпинели, то с их увеличением уменьшается как магнитный момент катионной подрешетки, так и результирующий магнитный момент.

В таблице 3.13 представлены значения поля магнитной анизотропии для литий-цинковых и литий-титановых ферритов с различным замещением. Показано, что с увеличением $x_{Zn}$ и $x_{Ti}$ значение $H_A$ снижается.

Таблица 3.13 Эффективное поле магнитной анизотропии литий-замещенных ферритов

| x | $H_A$, Э | |
|---|---|---|
| | $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ | $Li_{0.5+0.5x}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ |
| 0 | 570 | 570 |
| 0.2 | 480 | 296 |
| 0.4 | 389 | 270 |
| 0.6 | 290 | 242 |

### 3.6 Выводы по главе 3

1. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, методов БЭТ и лазерной дифракции осуществлен входной контроль используемых в работе исходных порошков: $Fe_2O_3$, $Li_2CO_3$, ZnO, $TiO_2$ [298]. Дифрактограммы порошков полностью соответствуют базе данных картотеки PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD). В составе порошка $\alpha$–$Fe_2O_3$ присутствует малое количество $\gamma$ модификации оксида железа не более 1 вес.%. Определены параметры решетки, ОКР и величины внутренних упругих микронапряжений исследованных порошков.

Порошок оксида железа как основной реагент характеризуется сферической формой частиц и широким распределением по размеру частиц с мелкодисперсными частицами в диапазоне (0.2–3) мкм и значительной долей крупных частиц в диапазоне (3–40) мкм.

Микроструктура порошка оксида железа характеризуется наличием частиц сферической формы с широкой дисперсностью, включающей мелкодисперсные частицы в диапазоне (0.2–3) мкм и их агломераты с размерами до 40 мкм. Частицы сильно вытянутой формы наблюдались у порошка карбоната лития со средним размером частиц 50 мкм, в то время как морфология частиц оксида цинка и оксида титана характеризовалась наличием очень мелких частиц чешуйчатой формы.

2. Исследования процессов твердофазного взаимодействия в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ с помощью термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что разложение $Li_2CO_3$ в режиме линейного нагрева

происходит в две стадии, которые отличаются между собой скоростями потери веса и энтальпиями происходящих при этом тепловых процессов [299].

3. Установлено для всех систем, что первая стадия, протекающая в интервале температур (450–700) °С, характеризуется относительно небольшой скоростью потери массы вследствие выделения $CO_2$ и соответствующим широким эндотермическим пиком ДСК. Данная стадия связана с диффузионным катионным обменом между частицами порошковых реагентов, находящимися в твердой фазе.

Показано на примере образования литиевого феррита с системой $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), что данный широкий пик ДСК можно разложить на три элементарных пика с энтальпиями, зависящими от скорости нагрева [300, 301]. Предполагается, что первый более низкотемпературный пик соответствует первоначальному образованию фазы литиевого феррита $LiFeO_2$, увеличение концентрации которой подтвердилось РФА данными. Энтальпии последующих двух пиков, по-видимому, относятся к сложному параллельному процессу образования фазы литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ через взаимодействие оксида железа с карбонатом лития и оксидом железа с $LiFeO_2$.

4. Вторая стадия протекания реакции реализуется в интервале температур (700–735) °С, для которой характерна высокая скорость изменения массы вследствие выделения $CO_2$. На этой стадии реализуется диффузионное взаимодействие между расплавом карбоната лития (температура плавления $Li_2CO_3$ ~720 °С) и твердой фазой оксида железа. Стимулируемое капиллярными силами растекание пленки расплава приводит к покрытию значительного массива частиц оксида железа, вследствие чего скорость реакции возрастает не столько по причине температурного роста коэффициентов диффузии, сколько за счет увеличения фронта реакции. К концу реакции общая потеря массы для всех ферритовых составов соответствовала расчетному значению потери вследствие выделения $CO_2$ при полном разложении $Li_2CO_3$ по химической реакции.

5. Для тройных систем $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ зависимости ТГ/ДСК при неизотермическом нагреве качественно подобны зависимостям бинарной системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, вследствие вхождения этой пары в состав обеих тройных систем. Наблюдаемые количественные отличия в изменении массы и пиков ДСК обусловлены различной концентрацией $Li_2CO_3$ и легирующих компонентов в смесях.

6. Установлено влияние плотности компактирования реакционных смесей и скорости неизотермического нагрева на эффективность взаимодействия в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ [302]. Показано, что компактирование смеси повышает эффективность данного взаимодействия таким образом, что при небольших

скоростях нагрева полное разложение карбоната лития происходит уже на первой стадии реакции до температуры его плавления.

7. Результаты кинетического анализа синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов показали, что реакция твердофазного взаимодействия в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ характеризуется как двухэтапный диффузионно-контролируемый процесс с разными значениями энергии активации на первом и втором этапах. Наилучшее моделирование показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели Яндера, на втором – Гинстлинга-Броунштейна. Значения параметров Аррениуса, полученные с помощью неизотермического анализа, были использованы для прогнозирования образования ферритов в изотермических условиях с различной температурой изотермической выдержки [303, 304].

8. Показано, что наблюдаемый пик ДСК при температуре ~ 750 °C, который обусловлен переходом «порядок – беспорядок» в фазе литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, может служить мерой относительного содержания данной фазы, которая образуется как основная фаза в случае взаимодействия в смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (5:1) или как промежуточная фаза при протекании реакции в $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ смесях [300].

9. Установлено, что дополнительным и более точным по сравнению с РФА методом идентификации синтезируемых магнитных фаз является термомагнитометрический контроль, основанный на определении температуры Кюри по ДТГ пикам, измеренными как на охлаждении (при неизотермическом синтезе), так и в режиме быстрого нагрева в случае контроля уже синтезированных продуктов реакции [305, 306].

10. С помощью РФА и ТМ анализов показано, процесс синтеза литий-замещенных ферритов проходит через образование промежуточных шпинельных фаз $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$, где $0 \le x \le 0.6$. Формирование конечного феррита заданного состава осуществляется в результате диффузионного взаимодействия фаз между собой [307].

11. Установлено, что степень гомогенности по фазовому составу синтезированных литий-замещенных ферритов можно существенно повысить, включив операции промежуточных помолов и перемешиваний в технологический цикл синтеза данных ферритов. Однако, для получения литий-цинковых ферритов достаточно температуры синтеза 800 °C с 6-часовой изотермической выдержкой при этой температуре, в то время как для литий-титановых ферритов требуется температура синтеза 1000 °C с 8-часовой изотермической выдержкой с обязательным включением промежуточных помолов и перемешиваний при получении однофазных литий-замещенных ферритов [307].

12. С помощью ТМ анализа для ферритов состава $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$, где x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6, осуществлена температурная идентификация магнитного фазового перехода и построены зависимости температуры Кюри от содержания цинка или титана в ферритах [308].

13. Измерены параметры намагниченности насыщения и поля магнитной анизотропии в литий-замещенных ферритах при различной степени замещения цинка или титана [309]. Изменение данных параметров с увеличением концентрации цинка или титана в образцах согласуется с теорией Нееля и их значения могут быть использованы для оценки качества синтезированных ферритов.

## Глава 4 Образование литиевых и замещенных литиевых ферритов из механически активированных реагентов

В настоящей главе рассматривается влияние механической активации смесей исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ на структуру и фазообразование литиевых и замещенных литиевых ферритов.

Механическая активация (МА) исходных реагентов проводилась на планетарной мельнице АГО-2С по методике, представленной во 2 главе. Смесь порошковых реагентов для каждой ферритообразующей системы была разделена на несколько партий с целью исследования условий механического измельчения, включающие время активации и скорость вращения стаканов, на эффективность образования исследуемых ферритов.

Микроструктура механоактивированных порошков исследовалась с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, методов БЭТ и лазерной дифракции. Также исследованы процессы твердофазного взаимодействия в активированных системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ с помощью термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Путем кинетического анализа синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов из механоактивированных реагентов.

### 4.1 Микроструктурный и рентгенофазовый анализы исходных реагентов после механической активации в планетарной мельнице

*Рентгенофазовый анализ.*

На рисунках (4.1–4.4) представлены рентгеновские дифрактограммы для исходных и механоактивированных смесей реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1), $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$. С помощью программы «Powder Cell» определены структурные параметры, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), и величины внутренних упругих микронапряжений $(\Delta d/d)\cdot$ исследованных порошков. Эти данные сведены в таблицу 4.1.

Данные РФА для исходных смесей реагентов до их механической обработки свидетельствуют о наличии фаз $\alpha$-$Fe_2O_3$ (PDF №40-142) и $Li_2CO_3$ (PDF №66-941) для чистых литиевых ферритов, $\alpha$-$Fe_2O_3$, $Li_2CO_3$ и ZnO (PDF №26-170) для литий-цинкового феррита и $\alpha$-$Fe_2O_3$, $Li_2CO_3$, $TiO_2$ (PDF № 82-656) для литий-титанового феррита (на рисунке помечены отражения от данных фаз). Кроме того для всех составов было зафиксировано наличие шпинельной фазы при $2\theta \approx 30.3°$, 43°. Для исходных смесей данная шпинельная фаза

принадлежит маггемиту $\gamma$–$Fe_2O_3$ (PDF № 79-196), который добавляется в небольшом количестве (1–2) вес.% в исходный порошок оксида железа. Немаркированные рефлексы на рисунках (4.2–4.4) при $2\theta \approx 35.5°$, 54°, соответствуют фазам, включающие $\alpha$–$Fe_2O_3$ и шпинельные фазы, отражения которых сливаются в единые рефлексы.

На дифрактограммах для механоактивированных смесей наблюдается уменьшение высота и уширение рефлексов вследствие уменьшения размеров кристаллитов и увеличения величины микродеформаций, как результат механического одновременного измельчения и активации порошковых реагентов в планетарной мельнице. Согласно результатам, приведенным в таблице 4.1, уменьшение размера кристаллитов для всех реагентов интенсивно до 30 минутной активации и затем незначительно изменяется при более длительном времени механической обработки.

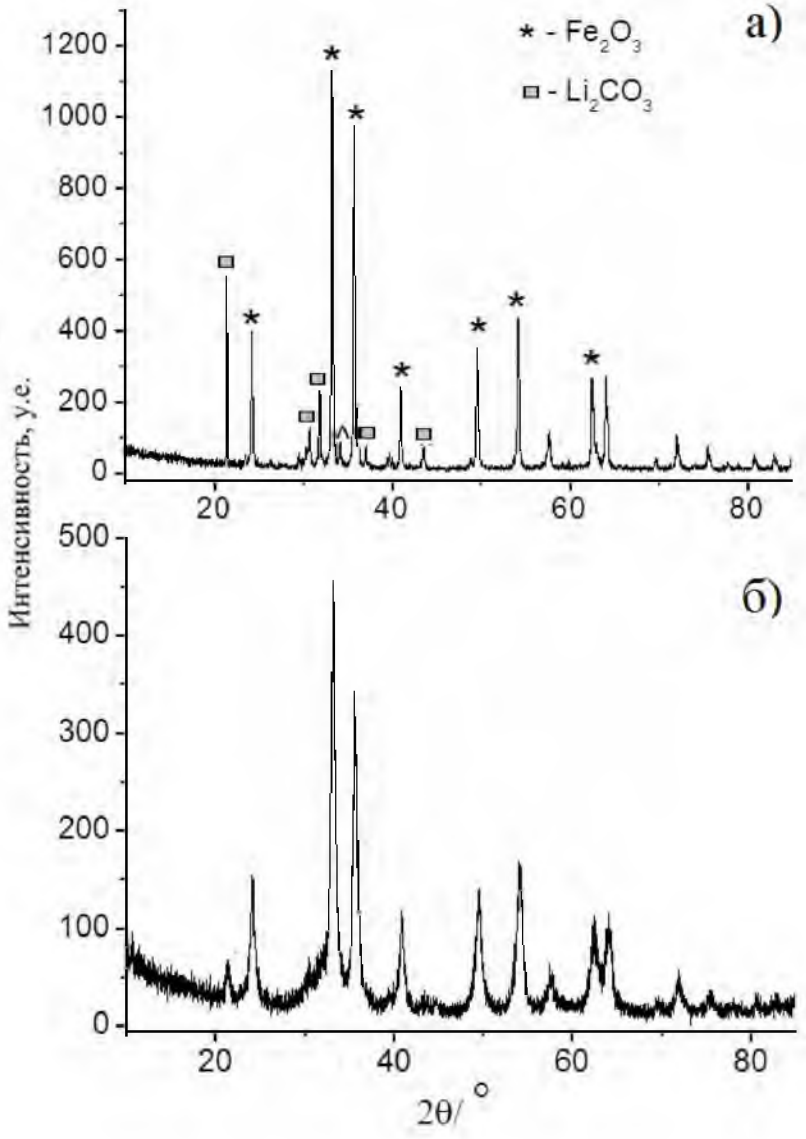



Рисунок 4.1 – Дифрактограммы смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) до (а) и после (б) механической активации в течение 60 минут

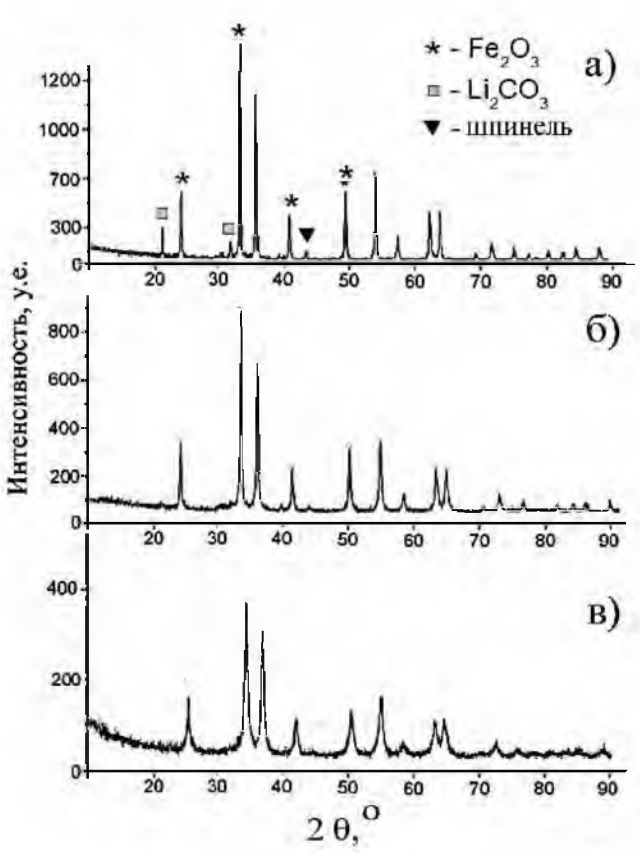



Рисунок 4.2 – Дифрактограммы смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) до (а) и после (б, в) механической активации в течение 5 (б) и 60 (в) минут

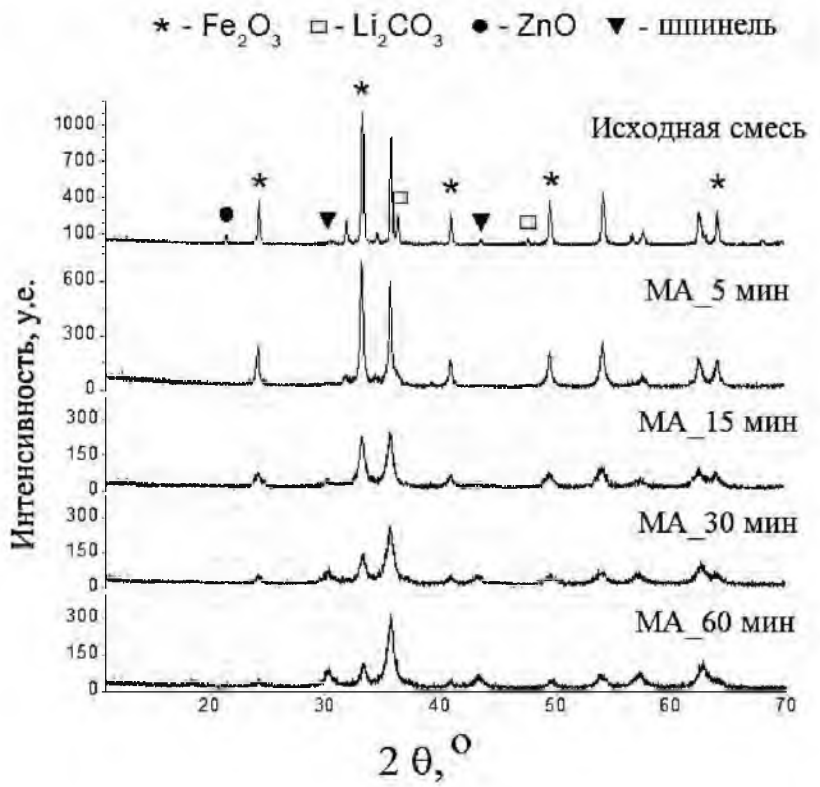



Рисунок 4.3 – Дифрактограммы смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO до и после механической активации при различном времени

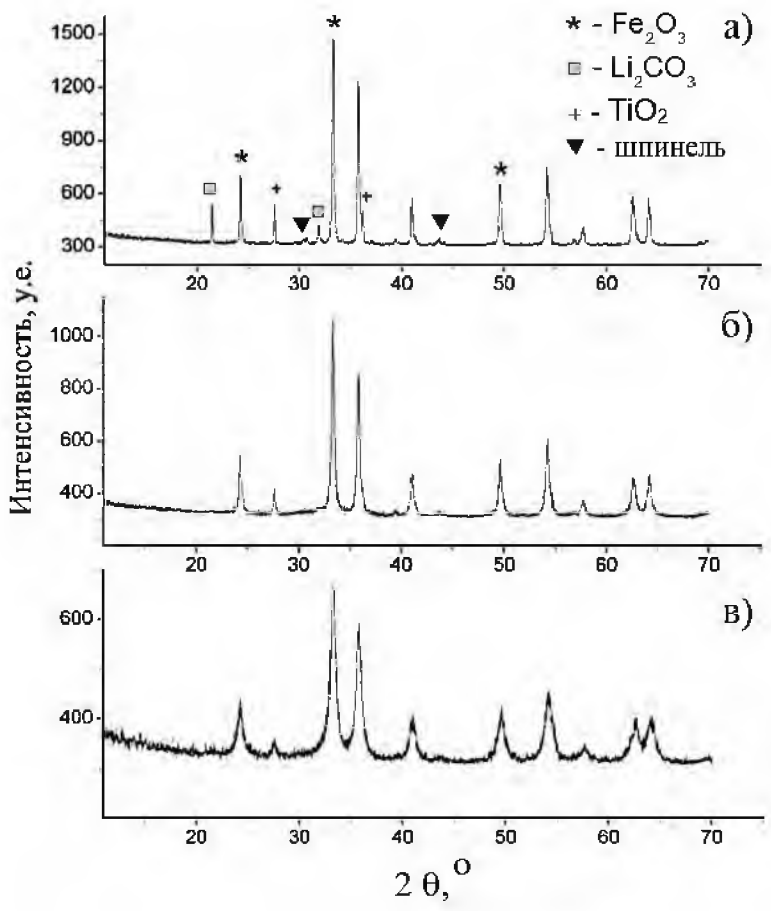



Рисунок 4.4 – Дифрактограммы смеси $Li_2CO_3$-$Fe_2O_3$-$TiO_2$ до (а) и после (б, в) механической активации в течение 5 (б) и 60 (в) минут

РФА анализ показал, что основной фазовый состав всех образцов остается неизменным в течение 5 минут МА. Однако при увеличении времени МА содержание $\alpha$-$Fe_2O_3$ уменьшается при неизменном содержании ZnO или $TiO_2$ для литий-замещенных ферритовых систем.

Отмечено, что при небольших временах МА пики карбоната лития еще наблюдаются на дифрактограммах. При больших временах данные пики отсутствуют по причине сильного уменьшения их интенсивностей из-за экранирования частиц $Li_2CO_3$ частицами оксида железа, который поглощает рентгеновское излучение существенно сильнее [310].

Было также обнаружено, что концентрация шпинельной фазы возрастает с увеличением времени измельчения и, согласно параметрам решетки $\gamma$–$Fe_2O_3$ ($a$ = 8.377 Å) и $Fe_3O_4$ ($a$ = 8.400 Å) из картотеки дифракционных данных, шпинельная фаза в образцах, измельченных более 15 мин, предположительно принадлежит магнетиту $Fe_3O_4$ (PDF № 36-314). В соответствии с проведением неоднократных повторных экспериментов по механической активации установлено, что магнетит более интенсивно образуется в литий-цинковых ферритовых смесях до 19 вес.% после 60 мин МА, в то время как для литий-титановой ферритовой смеси образуется всего 2.1 вес.% данной шпинельной фазы при такой же длительности МА.

Таблица 4.1 – Данные рентгенофазового анализа порошковых смесей

| Образец | Состав | Параметр решетки, Å | ОКР, nm | $\Delta d/d \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (1:1) | | | | |
| Исходная смесь | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.035; $c$=13.752 | 99 | 0.6 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.384; $b$=4.973; $c$=6.205 | 78 | 0.3 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$=$b$=$c$=8.346 | 42 | 1.5 |
| МА_60 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.037; $c$=13.760 | 24 | 2.4 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.388; $b$=4.993; $c$=6.222 | 20 | 5.6 |
| $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (5:1) | | | | |
| Исходная смесь | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.036; $c$=13.755 | 78 | 0.6 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.368; $b$=4.979; $c$=6.198 | 86 | 0.3 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$=$b$=$c$=8.346 | 42 | 1.5 |
| МА_5 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.036; $c$=13.759 | 70 | 2.0 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.388; $b$=5.074; $c$=6.198 | 56 | 3.9 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$=$b$=$c$=8.352 | 37 | 3.5 |
| МА_60 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.038; $c$=13.765 | 17 | 2.4 |
| | шпинель ($Fe_3O_4$) | $a$=$b$=$c$=8.401 | 15 | 2.8 |
| $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$-ZnO | | | | |
| Исходная смесь | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$= 5.033;$c$=13.753 | 89 | 0.8 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.259;$b$=4.974;$c$=6.198 | 159 | 0.3 |
| | ZnO | $a$= $b$=3.248; $c$=5.207 | 81 | 0.2 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$=$b$=$c$=8.344 | 42 | 1.5 |
| МА_5 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.035; $c$=13.760 | 72 | 2.4 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.443;$b$=5.074;$c$=6.094 | 52 | 4.1 |
| | ZnO | $a$= $b$=3.251; $c$=5.211 | 41 | 5.1 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$= $b$= $c$=8.348 | 42 | 4.3 |
| МА_15 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.036; $c$=13.767 | 65 | 2.4 |
| | ZnO | $a$= $b$=3.286; $c$=5.229 | 32 | 5.1 |
| | шпинель ($Fe_3O_4$) | $a$= $b$= $c$=8.392 | 41 | 4.3 |
| МА_30 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.044; $c$=13.779 | 43 | 2.4 |
| | ZnO | $a$= $b$=3.316; $c$=5.233 | 23 | 5.1 |
| | шпинель ($Fe_3O_4$) | $a$= $b$= $c$=8.396 | 27 | 4.3 |
| МА_60 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.058; $c$=13.783 | 21 | 3 |
| | ZnO | $a$= $b$=3.350; $c$=5.307 | 23 | 6.8 |
| | шпинель ($Fe_3O_4$) | $a$= $b$= $c$=8.403 | 22 | 2.3 |
| $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$-$TiO_2$ | | | | |
| Исходная смесь | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$= 5.035; $c$=13.753 | 84 | 0.9 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.259; $b$=4.974; $c$=6.198 | 159 | 0.3 |
| | $TiO_2$ | $a$= $b$=4.594; $c$=2.959 | 74 | 0.4 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$=$b$=$c$=8.351 | 11 | 1.5 |
| МА_5 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.037; $c$=13.754 | 64 | 2.4 |
| | $Li_2CO_3$ | $a$=8.442;$b$=5.070;$c$=6.194 | 55 | 3.5 |
| | $TiO_2$ | $a$= $b$=4.592; $c$=2.961 | 56 | 1.1 |
| | шпинель (γ-$Fe_2O_3$) | $a$= $b$= $c$=8.346 | 26 | 3.7 |
| МА_60 | $Fe_2O_3$ | $a$=$b$=5.036; $c$=13.757 | 21 | 3.6 |
| | $TiO_2$ | $a$= $b$=4.593; $c$=3.009 | 22 | 2.4 |
| | шпинель ($Fe_3O_4$) | $a$= $b$= $c$=8.322 | 28 | 4 |

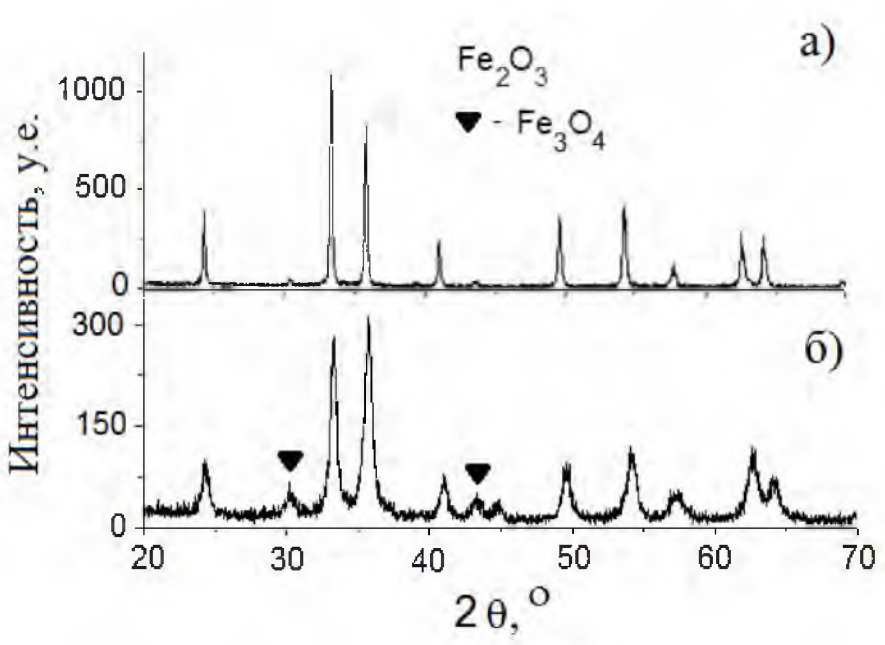



Рисунок 4.5 – Дифрактограммы оксида железа до (а) и после (б) механической активации в течение 120 минут

В данной работе были проведены дополнительные экспериментальные исследования механической активации порошка $Fe_2O_3$ в планетарной мельнице. Ни рисунке 4.5 показана дифракторамма порошка до и после МА в течение 2 часов. РФА анализ показал наличие шпинельной фазы в механоактивированном образце в количестве 30.1 вес.%.

Результаты измерения магнитных свойств порошков показали увеличение намагниченности насыщения в механоактивированном порошке $Fe_2O_3$ и порошковой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO за счет образования магнитной фазы $Fe_3O_4$.

В пользу предположения образования магнетита во время механической обработки говорят также полученные в данной работе результаты, которые приведены ниже, по термомагнитометрическому анализу механоактивированного оксида железа.

Надо отметить, что образование магнетита при МА оксида железа также подтверждается данными в [311].

*Микроструктурный анализ методом СЭМ.*

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены изображения микроструктуры смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ до и после их механической активации в течение 60 минут. СЭМ изображения для образцов, активированных при других временах, показали качественно схожий результат. Как видно из рисунка 4.6 исходные смеси имеют аналогичное изображение с порошком оксида железа из-за его высокого содержания в общей смеси. Вдобавок на изображениях заметно наблюдается присутствие частиц $Li_2CO_3$, несмотря на их относительно малую объемную долю.

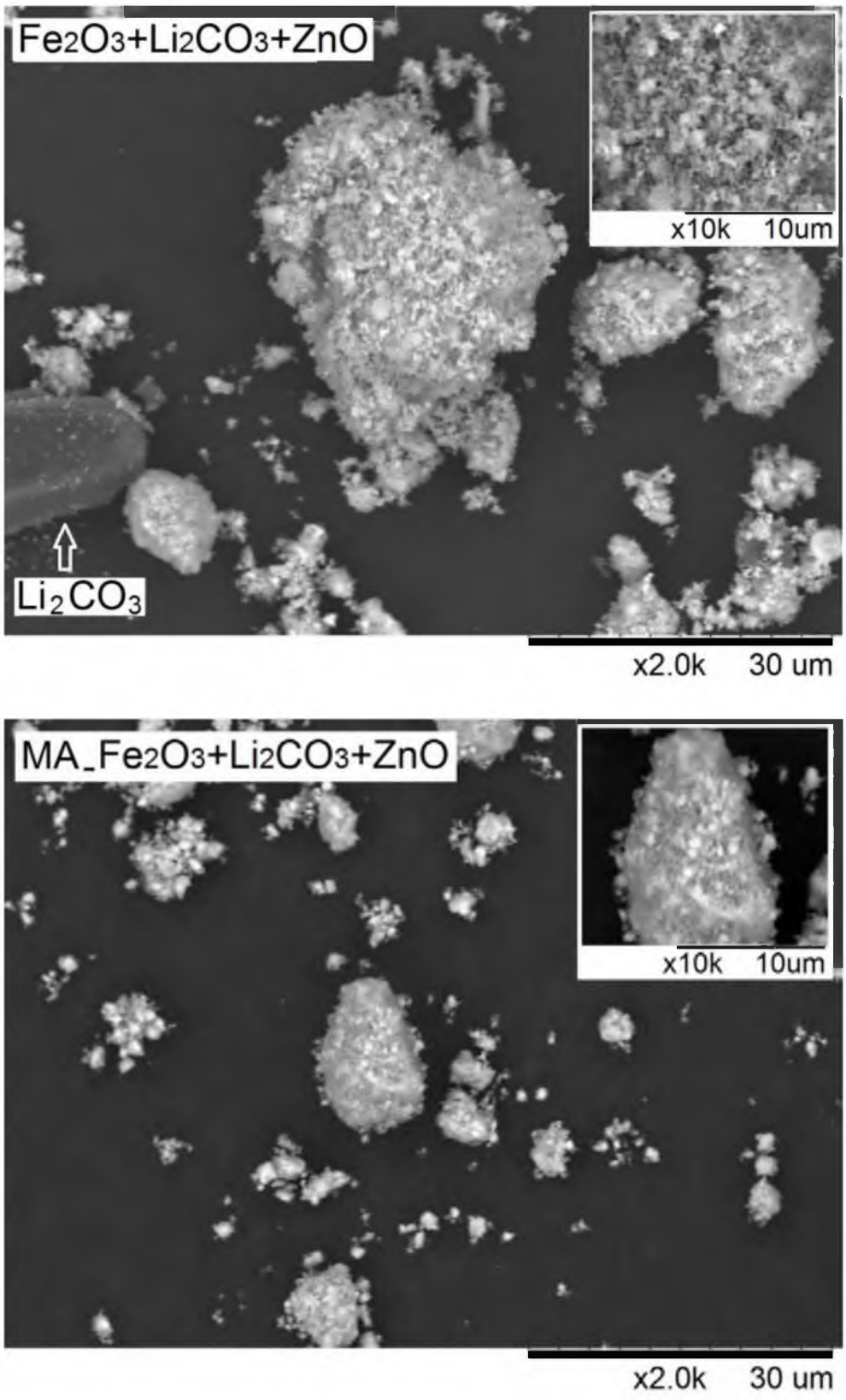



Рисунок 4.6 – Микрофотография частиц исходной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO до (а) и после (б) механической активации

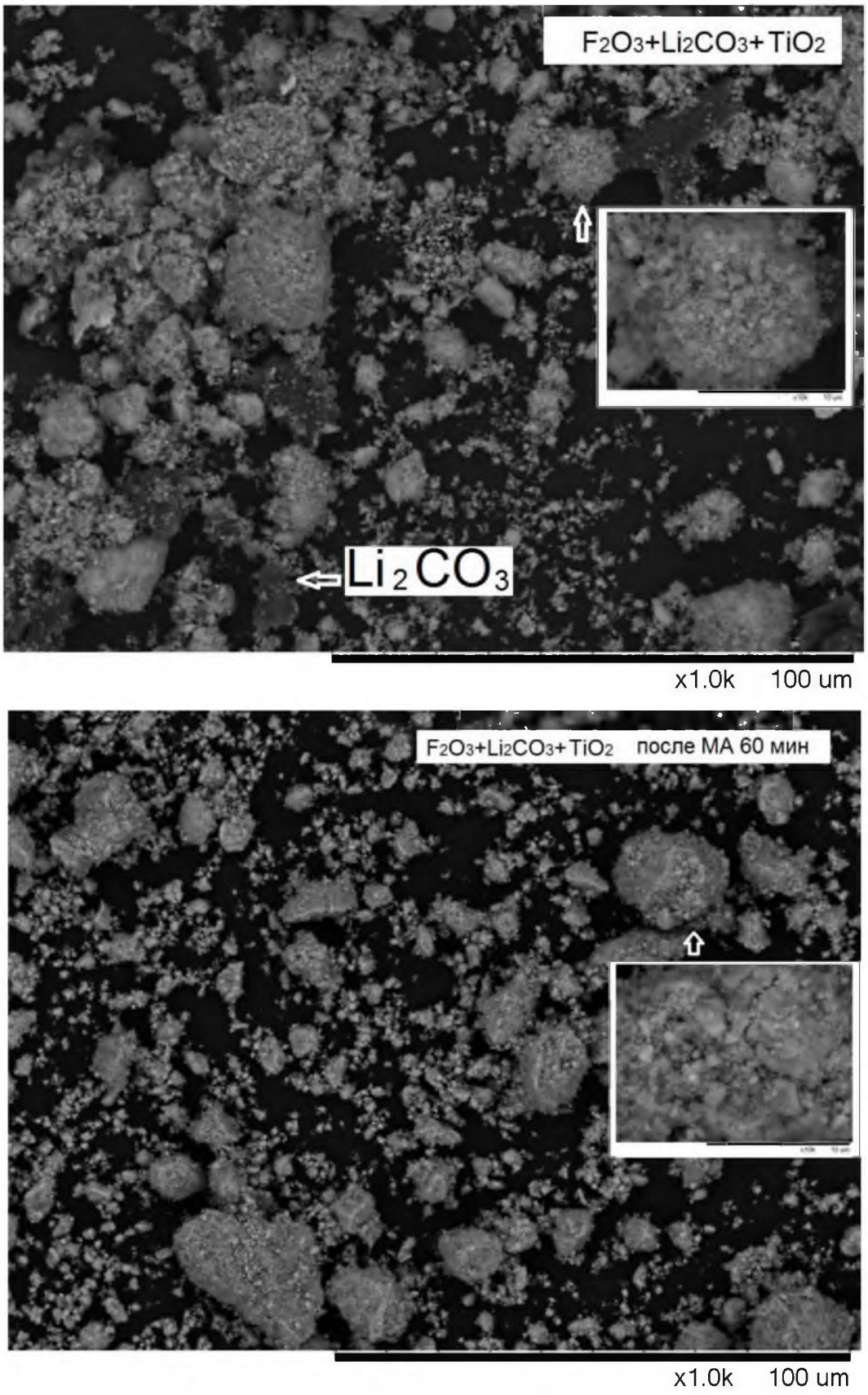



Рисунок 4.7 – Микрофотография частиц исходной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ до (а) и после (б) механической активации

После механической активации, частицы карбоната лития не наблюдаются, что указывает на очень малую дисперсность данных частиц. Можно также заметить, что механоактивированные смеси имеют крупные агломераты с более плотной структурой по сравнению с исходными порошками. Как будет показано ниже, наблюдаемый результат морфологии частиц очень важен для объяснения последующих результатов реактивности исследуемых смесей.

*Анализ дисперсности исходных реагентов методом лазерной дифракции.*

Результаты определения размеров частиц исследуемых порошков, полученные методом лазерной дифракции представлены на рисунках (4.8–4.10). Основные характеристики распределений частиц по размерам представлены в таблице 4.2.

Для исходных ферритовых смесей всех составов распределение частиц по размерам имеет вид аналогичный для исходного порошка оксида железа, из-за преимущественного преобладания последнего в смеси. Размеры частиц характеризуются бимодальным распределением с широким размытым пиком в диапазоне (0.2–5) мкм и более узким пиком в диапазоне (5–50) мкм.

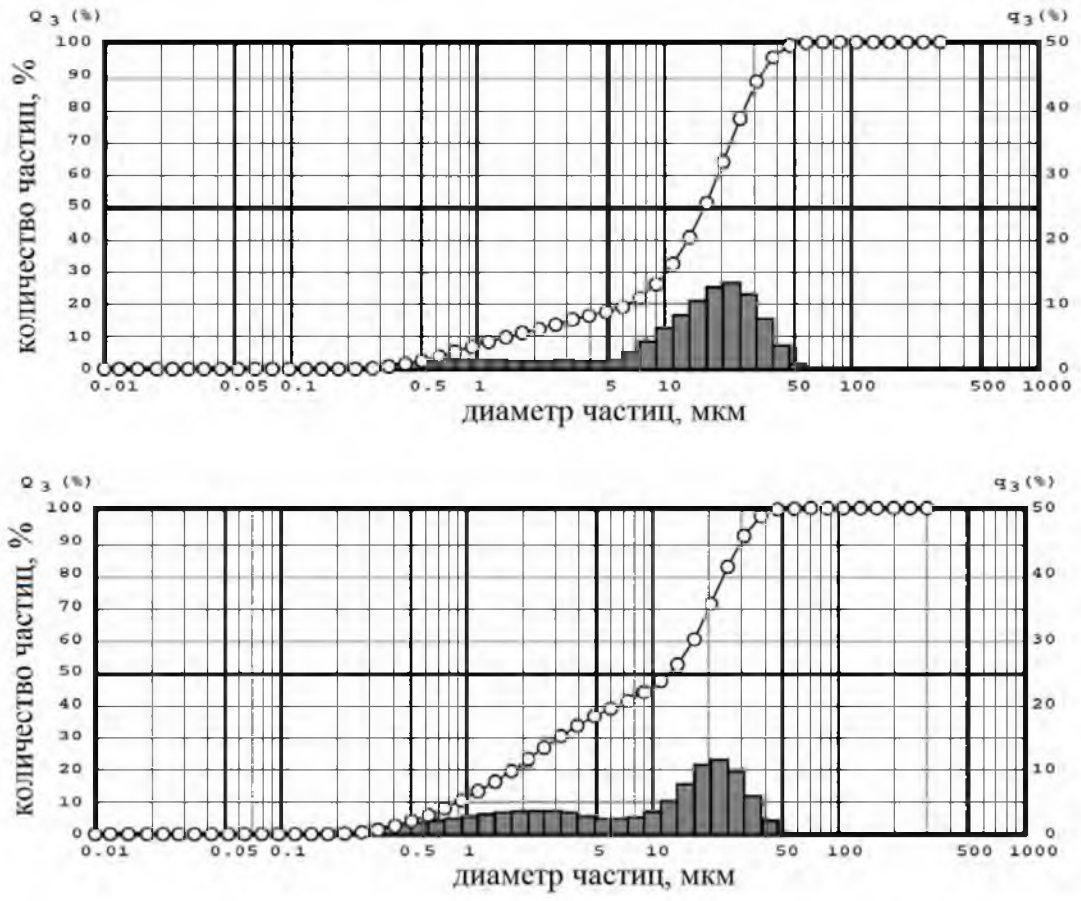



Рисунок 4.8 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) до (а) и после (б) механической активации

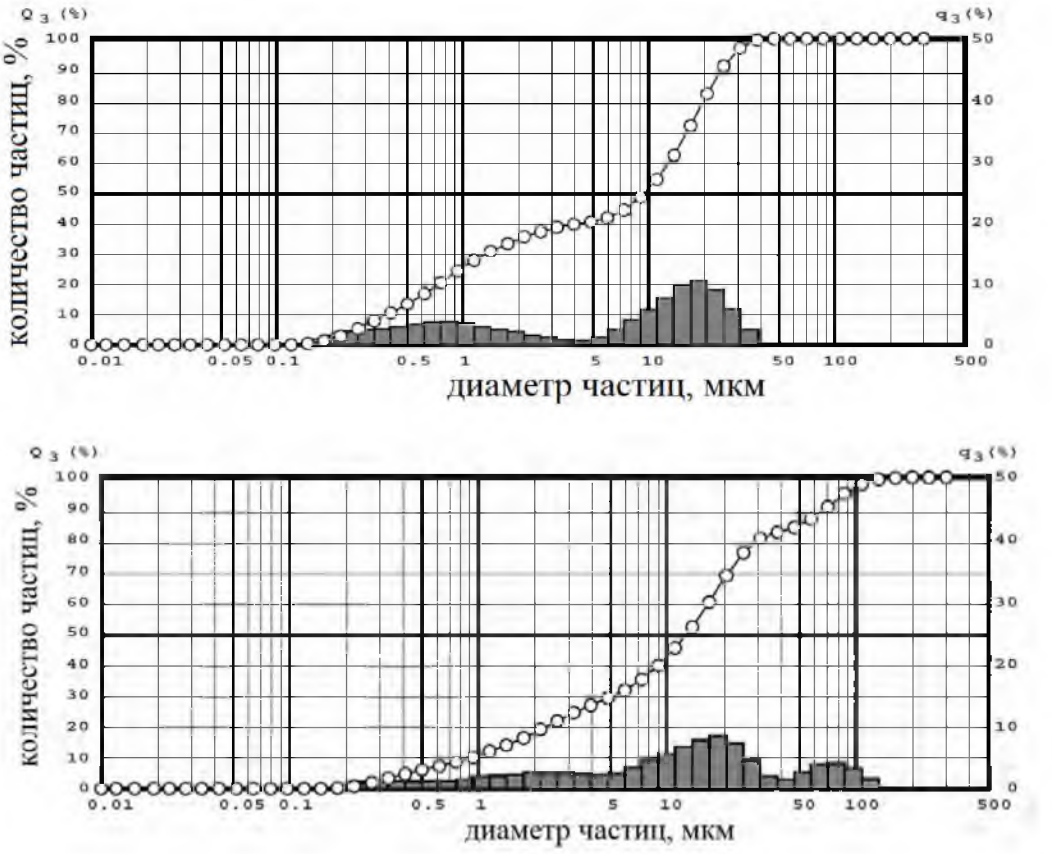



Рисунок 4.9 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO до (а) и после (б) механической активации

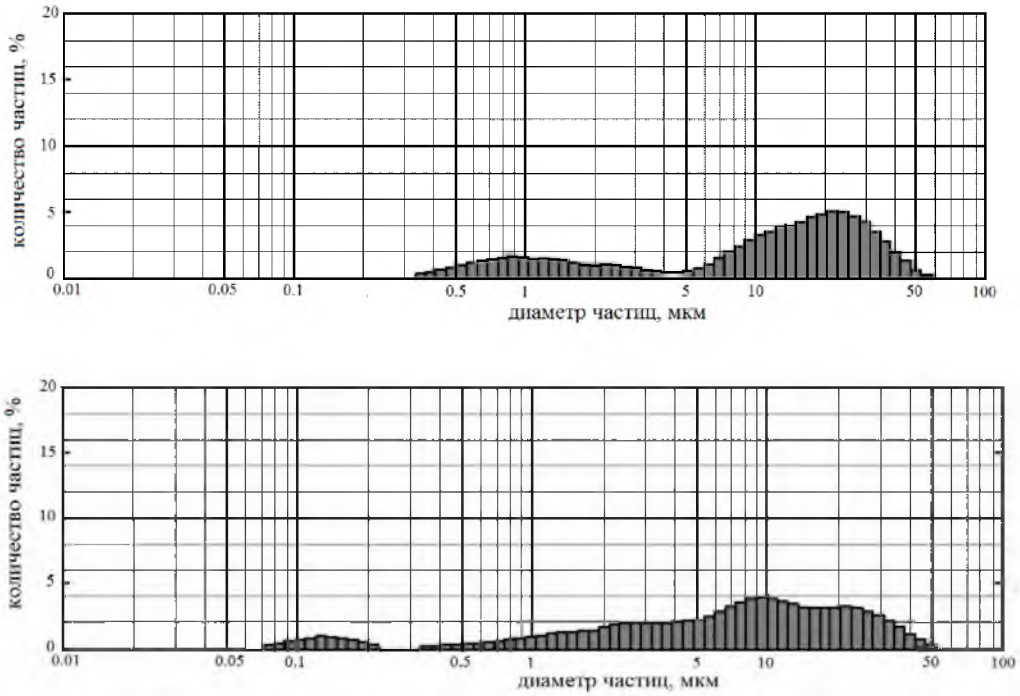



Рисунок 4.10 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ до (а) и после (б) механической активации

Таблица 4.2 – Характеристики распределения частиц по размерам

| Порошковая смесь | | $D_{10}$, мкм | $D_{50}$, мкм | $D_{90}$, мкм |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) | исходная | 3.5 | 29.5 | 85.7 |
| | МА_60 мин | 1.1 | 13.2 | 33.4 |
| $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) | исходная | 1.5 | 16.5 | 32.9 |
| | МА_60 мин | 0.9 | 12.4 | 29.9 |
| $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO | исходная | 0.4 | 9.6 | 24.6 |
| | МА_60 мин | 0.9 | 12.8 | 68.3 |
| $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ | исходная | 0.8 | 12.8 | 31.9 |
| | МА_60 мин | 0.7 | 7.8 | 26.6 |

Примечание – $D_{10}$, $D_{50}$, $D_{90}$ – диаметр, который не превышает соответственно 10, 50 и 90 % частиц

Механоактивированные смеси характеризуются также широким распределением частиц по размерам, которые отличаются от исходных смесей увеличением количества частиц более мелкой фракции. Для литий-цинковой ферритовой смеси можно видеть значительную фракцию крупных частиц в диапазоне (50–100) мкм, что указывает на эффект агломерации частиц в данной смеси после МА. Таким образом, результаты лазерной дифракции показали схожий результат с микроскопическим анализом исследуемых порошков.

Согласно данным БЭТ (см. рисунок 4.11), удельная поверхность значительно увеличивается в образцах, измельченных более 15 мин, что указывает на сильное уменьшение их среднего размера частиц. На этом же рисунке представлена зависимость насыпной плотности ферритовой смеси от времени механической активации.

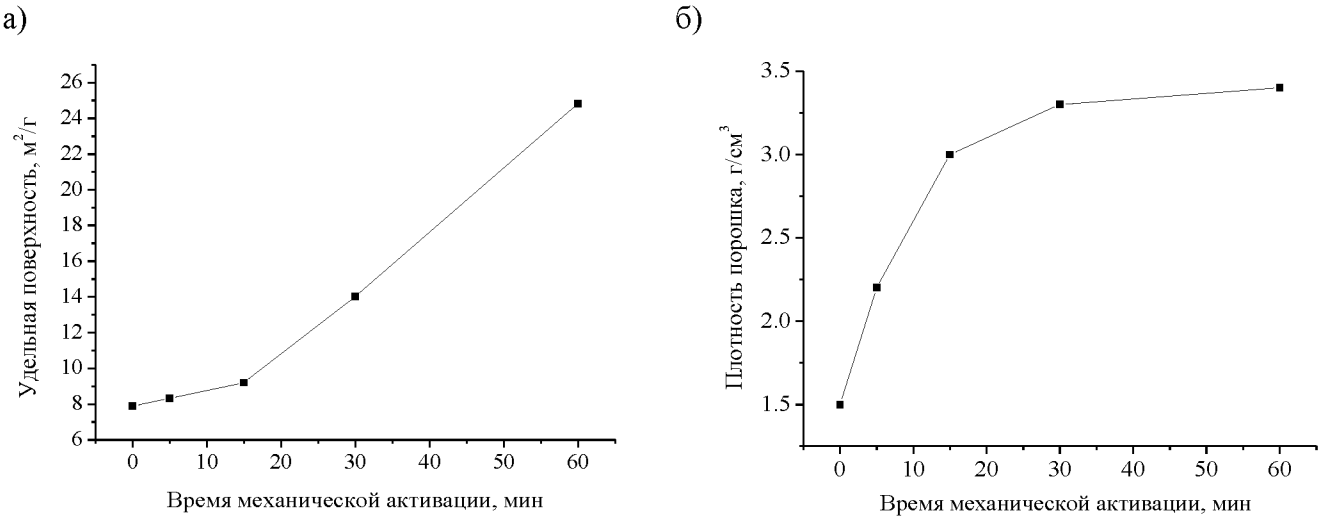



Рисунок 4.11 – Зависимость удельной поверхности по результатам БЭТ (а) и насыпной плотности (б) смеси реагентов от времени механической активации

Видно, что с увеличением времени механической активации ($t_{МА}$) плотность порошка увеличивается сильно до значений $t_{МА}$=30 мин и далее плотность практически не изменяется до $t_{МА}$=60 мин.

Из сравнения рисунков 3.16 и 4.11 следует, что плотность ферритовой порошковой смеси во время измельчения сильно увеличивается и превышает значения плотности немеханоактивированных образцов, спрессованных под давлением 200 МПа.

Из вышеприведенных результатов можно сделать вывод, что механическая активация порошковых реагентов в планетарной мельнице способствует уменьшению среднего размера частиц реагентов до субмикронного диапазона и одновременному образованию крупных агломератов плотной текстуры.

### 4.2 Исследование влияния механической активации исходных реагентов на реактивность ферритовой системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$

В данном разделе приводятся результаты исследования влияния механической активации исходных реагентов $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$, как основных компонентов ферритовых смесей, на реактивность ферритовой системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$.

Измерения ТГ/ДСК проводились с помощью термоанализатора STA 449C Jupiter, подробное описание которого приведено в главе 2. Реакция фазообразования исследовалась в неизотермическом режиме со скоростью нагрева 5 °С/мин до температуры (800–900) °С. В этом же режиме был проведен масс-спектрометрический анализ выделяющихся газов при нагревании образцов с помощью масс-спектрометра QMS 403C. Методика измерений описана в главе 2.

Прежде всего, был проведен ТГ/ДСК анализ механоактивированных исходных реагентов $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$. На рисунке 4.12 показаны кривые ТГ/ДСК для механоактивированного в течение 60 минут порошка карбоната лития.

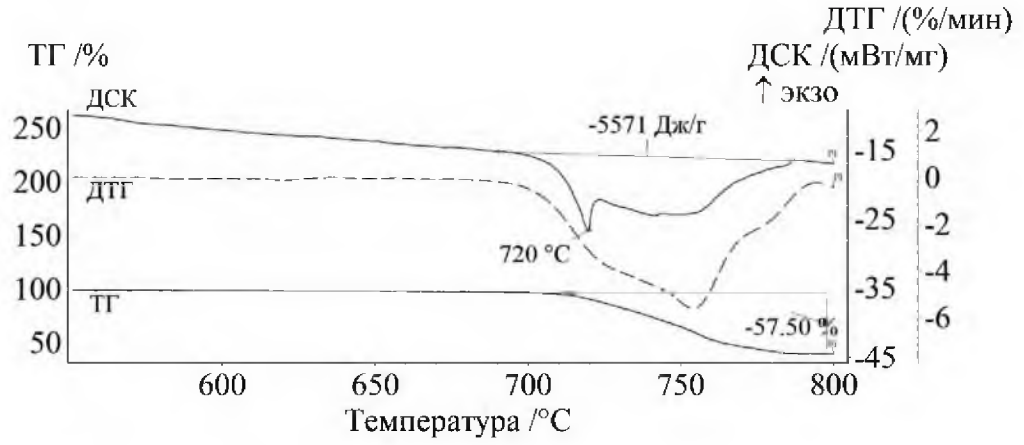



Рисунок 4.12 – ТГ/ДСК анализ порошка $Li_2CO_3$ после механической активации в течение 60 минут

Из сравнения рисунков 3.11 и 4.12 видно, что температурный интервал плавления и дальнейшего разложения $Li_2CO_3$ не изменился после проведения механической обработки порошка. Изменение веса вследствие выхода $CO_2$ также близко к расчетному значению 60 вес.%. Таким образом, можно предположить, что механическая активация $Li_2CO_3$ в планетарной мельнице не изменяет его химические свойства.

На рисунке 4.13 показаны кривые ТГ/ДСК для исходного и механоактивированного в течение 120 минут порошка оксида железа. Во время проведения эксперимента магниты периодически прикреплялись снаружи измерительной ячейки печи термоанализатора, как показано на рисунке 2.18, и удалялись через регулярные промежутки времени. Данный подход приводил к одновременному термогравиметрическому (ТГ) и термомагнитометрическому (ТГ(М)) анализу.

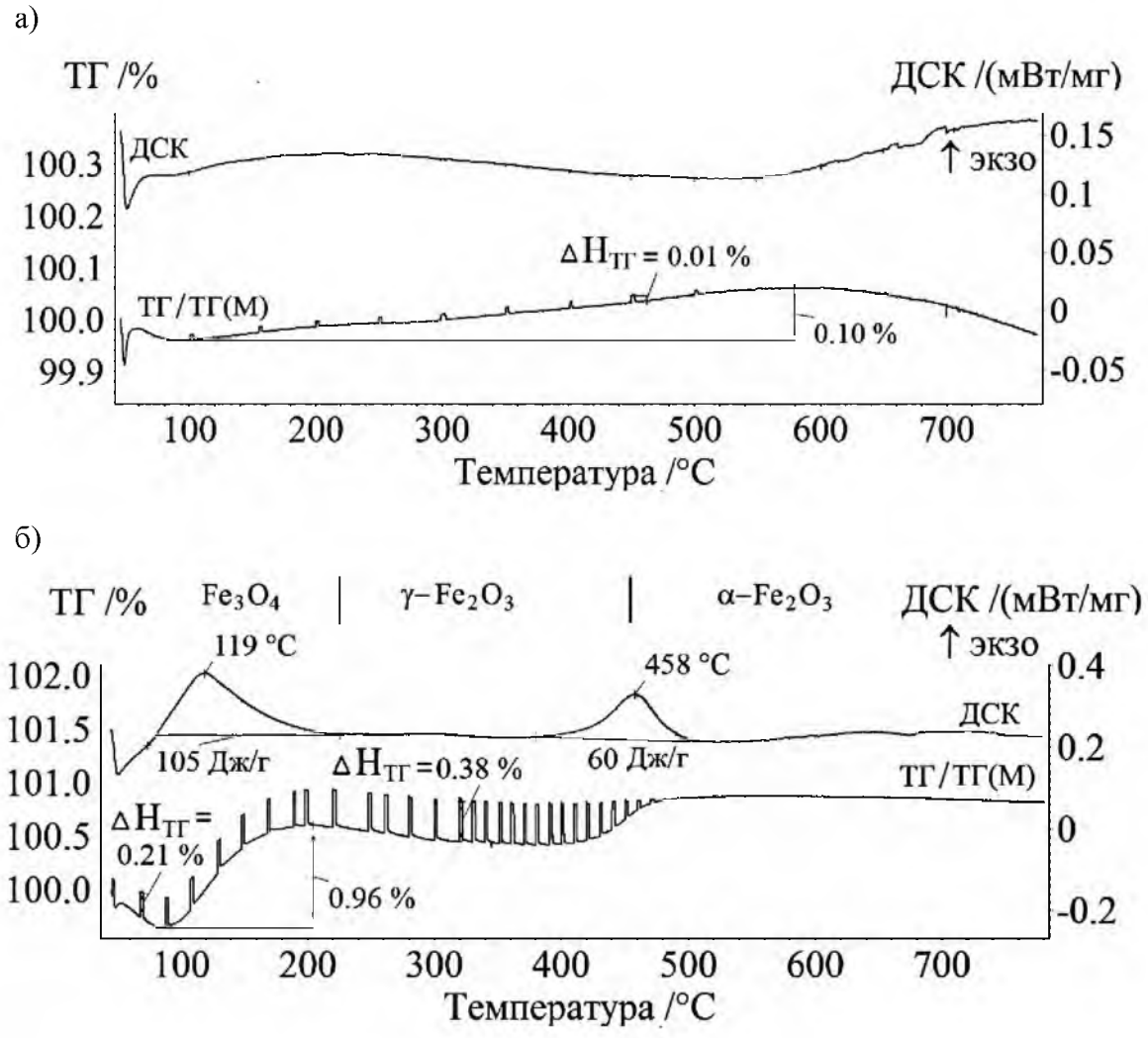



Рисунок 4.13 – ТГ/ДСК анализ порошка $Fe_2O_3$ до (а) и после (б) механической активации в течение 120 минут

Как видно из рисунка 4.13а, на ТГ кривой наблюдаются небольшие скачки веса, соответствующие низкой намагниченности $\alpha$–$Fe_2O_3$, которые исчезают после магнитного фазового перехода при температуре Кюри оксида железа.

ТГ анализ оксида железа после его МА показал значительное увеличение веса образца в интервале температур (100–200) °С. Можно предположить, что если определенное количество $Fe_3O_4$ образуется во время измельчения $\alpha$–$Fe_2O_3$, как было ранее показано с помощью РФА анализа, то данное изменение веса происходит за счет окисления $Fe_3O_4$ до $Fe_2O_3$ при нагревании образца [312]. Согласно увеличению веса на 0.96 вес.% (см. рисунок 4.13б) из-за окисления по реакции $4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$, расчетное значение содержания $Fe_3O_4$ в общем порошке оксида железа должно составлять 28 вес.%. Данное значение близко к ранее полученному с помощью РФА анализа содержанию $Fe_3O_4$ около 30.1% в порошке оксида железа после его механической активации. В этом же температурном диапазоне кривая ДСК показывает экзотермический пик, отражающий процесс окисления образца.

Известно, что окисление $Fe_3O_4$ до $\alpha$-$Fe_2O_3$ протекает через образование промежуточной фазы $\gamma$–$Fe_2O_3$ по схеме $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$–$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$–$Fe_2O_3$ [313, 314]. Также хорошо известно [315, 316], что обе фазы и $Fe_3O_4$ и $\gamma$–$Fe_2O_3$ имеют высокую намагниченность. Поэтому мы можем наблюдать высокие скачки веса на кривой ТГ от комнатной температуры до ~ 400 °С. После этого кривые ТГ/ДСК показывают переход $\gamma$–$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$–$Fe_2O_3$ при ~ 458 °С, который сопровождается изменением веса образца только за счет изменения взаимодействия с магнитным полем.

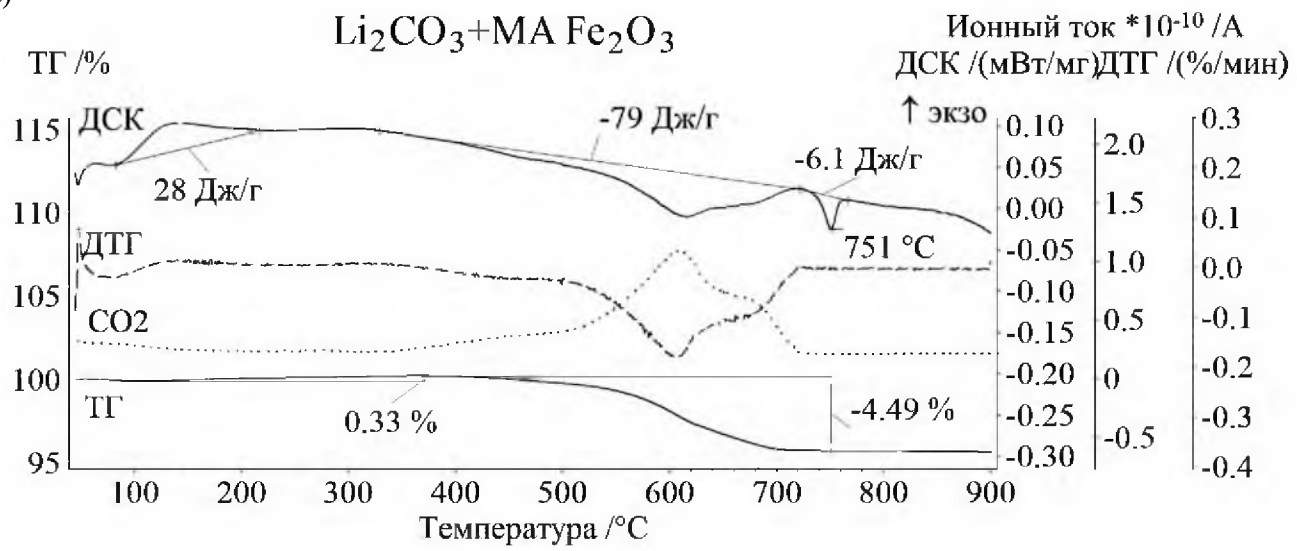
Таким образом, приведенные результаты термического анализа подтверждают образование фазы $Fe_3O_4$ в порошке $\alpha$-$Fe_2O_3$ при его механической активации.

С целью исследования реактивности ферритовых порошков, была проведена реакция синтеза из спрессованных (плотность образцов 2.62 г/см$^3$) порошковых реагентов $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$, предварительно механоактивированных в планетарной мельнице. На рисунках (4.14–4.16) представлены результаты термического анализа для таких образцов.

Согласно рисунку 4.14, механическая активация отдельно оксида железа значительно не повлияла на реактивность системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$. Также как и для смеси такой же плотности из немеханоактивированных реагентов (см. рисунок 3.19) реакция синтеза протекает в интервале температур (400–730) °С. Однако наблюдается прирост веса при небольших температурах вследствие окисления магнетитовой фазы.

Для этой системы кривая ДСК показывает такой же сложный пик, который согласно рисунку 3.20, можно разделить на три составляющие. Однако максимальная скорость реакции и соответствующий ей интенсивный пик выделения $CO_2$ приходятся на температуру ~ 600 °С.

а)




б)

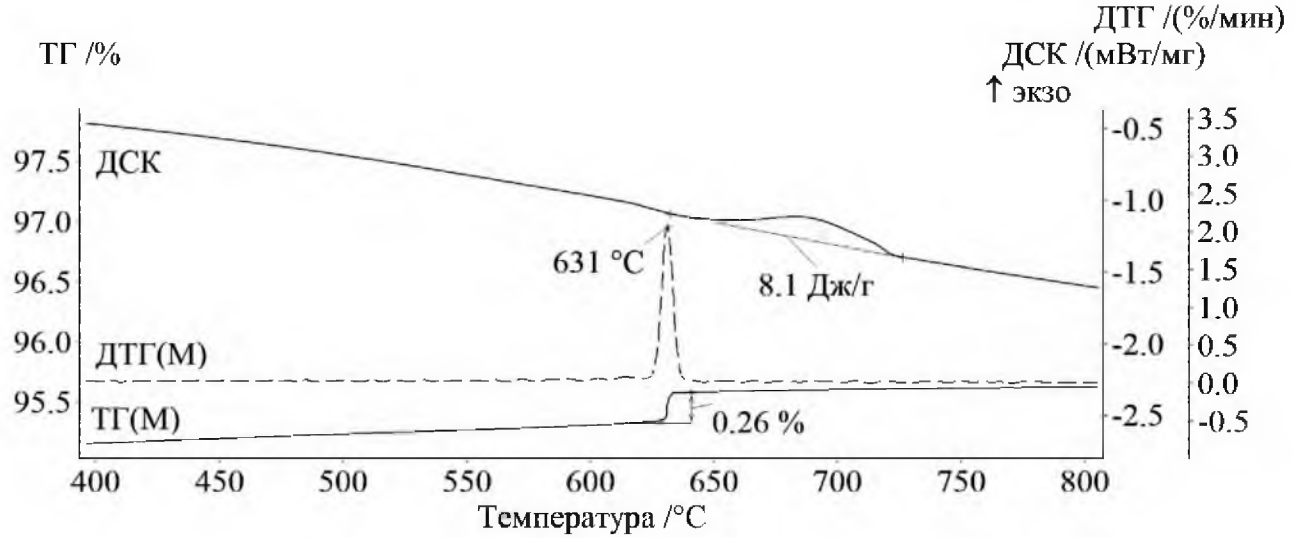
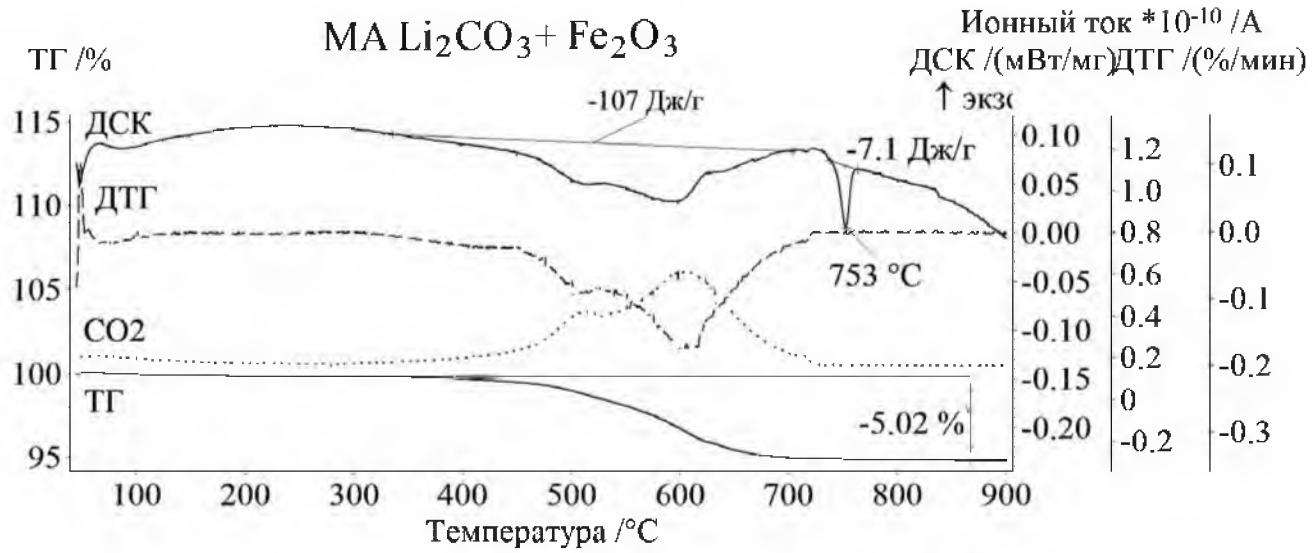



Рисунок 4.14 – ТГ/ДСК и масс-спектрометрический анализы при нагреве (а), ТГ(М)/ДТГ(М) анализ при охлаждении (б) образца $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), состоящей из механоактивированного при 60 мин оксида железа

Механическая активация отдельно карбоната лития (см. рисунок 4.15) увеличивает скорость реакции в интервале температур (450–550) °С, что отражается на поведение кривых ДСК/ТГ/ДТГ/$I_{MS}$ в этой области температур. При этом можно наблюдать небольшое увеличение площади пика ДСК при ~750 °С, что говорит о немного большей концентрации синтезированного к этой температуре литиевого феррита. Термический анализ, полученный при охлаждении, подтверждает данный вывод.

а)




б)

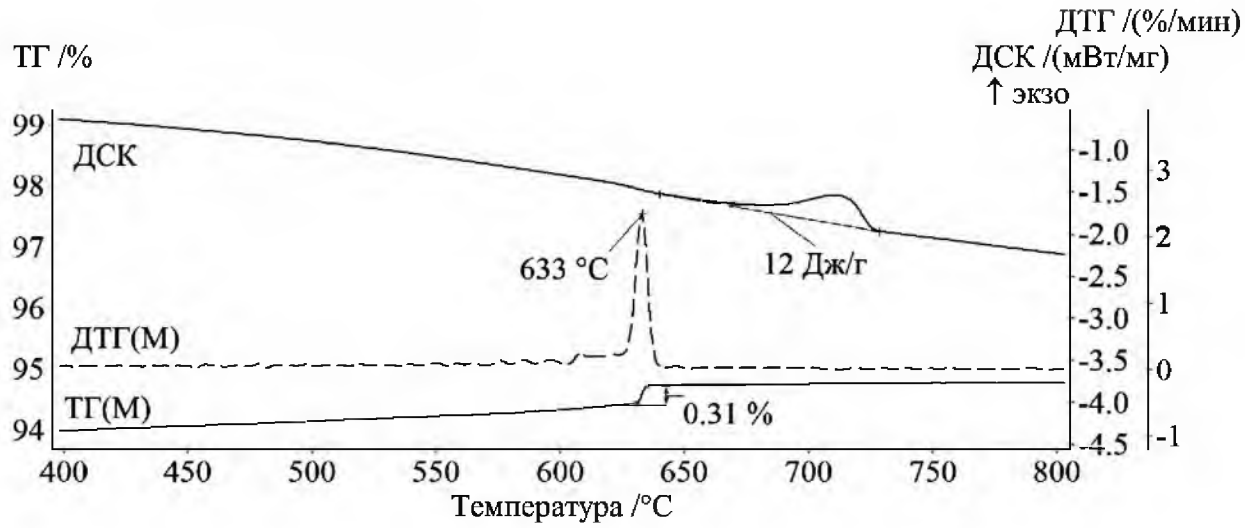
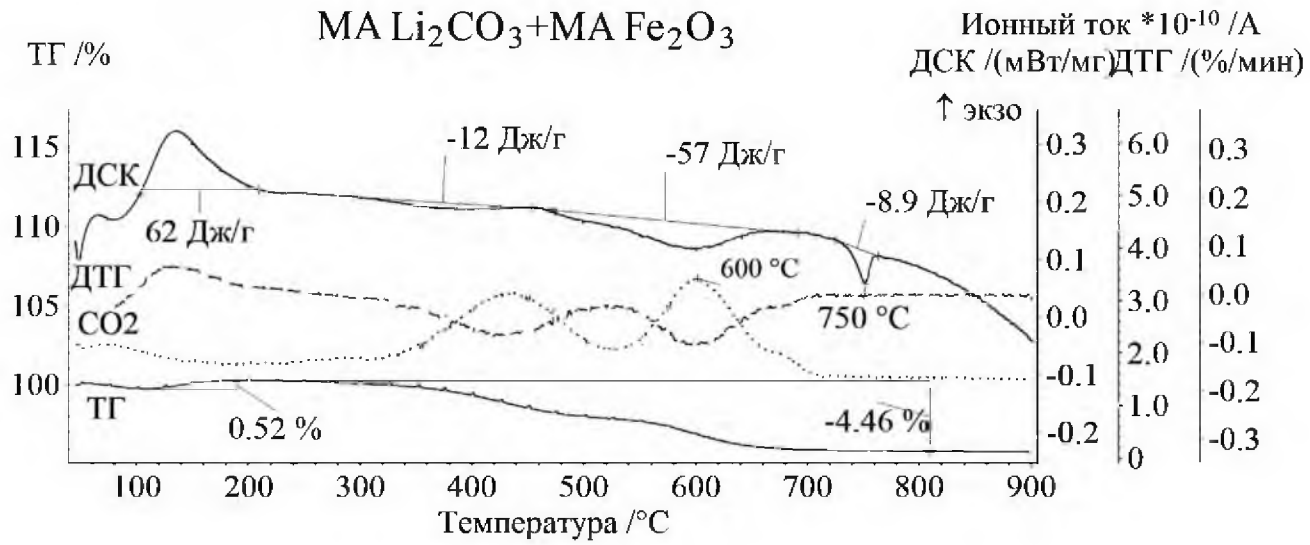



Рисунок 4.15 – ТГ/ДСК и масс-спектрометрический анализы при нагреве (а), ТГ(М)/ДТГ(М) анализ при охлаждении (б) образца $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), состоящей из механоактивированного при 60 мин карбоната лития

ТГ/ДСК и масс-спектрометрический анализы спрессованной порошковой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), состоящей из механоактивированных карбоната лития и оксида железа (см. рисунок 4.16), показали сдвиг начала реакции на ~ 50 °С в область меньших температур. При этом сама реакция протекает по двум отдельным стадиям (350–520) °С и (520–720) °С, которые характеризуются примерно одинаковой потерей веса. Еще большее значение площади пика ДСК при ~750 °С, свидетельствует о большем выходе синтезированного конечного продукта – литиевого феррита.

Тем не менее, после сравнения результатов термического анализа для всех трёх образцов можно заметить, что отдельная механическая активация порошковых реагентов не привела к значительному сдвигу протекания всей реакции в область меньших температур. К тому же конечная температура реакции не изменилась и лежит в области (720–730) °С.

а)




б)

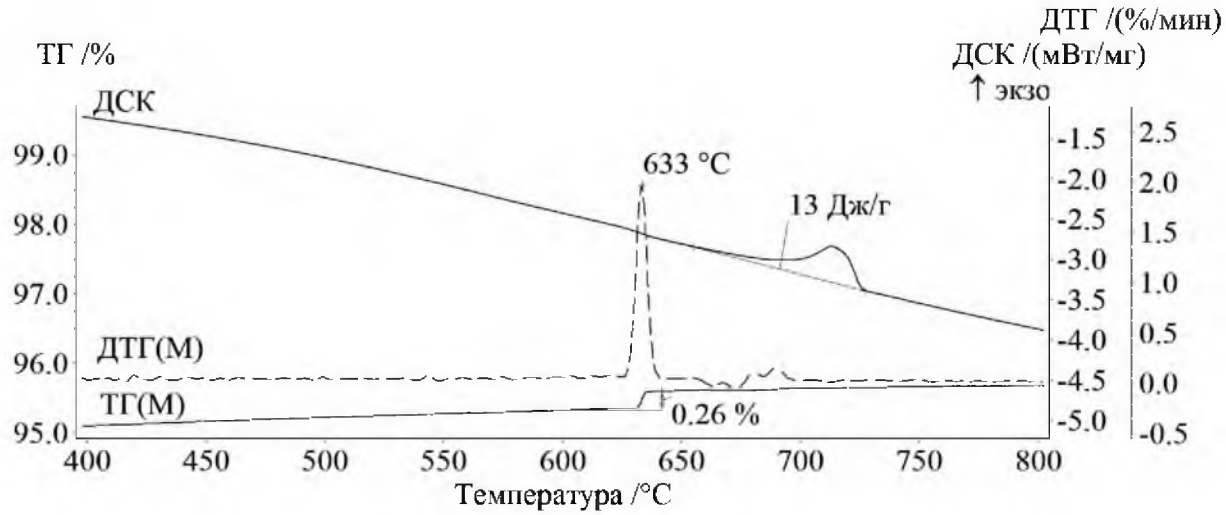



Рисунок 4.16 – ТГ/ДСК и масс-спектрометрический анализы при нагреве (а), ТГ(М)/ДТГ(М) анализ при охлаждении (б) образца $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), состоящей из механоактивированных при 60 мин карбоната лития и оксида железа

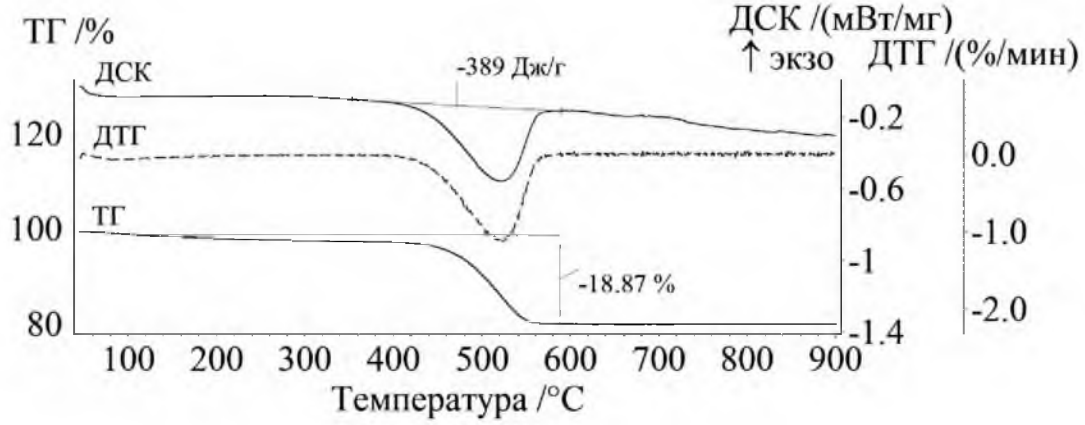
Таким образом, приведенные выше результаты позволяют сделать предположение о возможном значительном влиянии механической активации всей смеси реагентов, а не его отдельных порошков, на реактивность ферритовых систем.

### 4.3 Образование литиевых ферритов из механически активированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$

*Образование литиевого феррита $LiFeO_2$.*

На рисунке 4.17 показаны кривые ТГ/ДТГ/ДСК (скорость нагрева 5°С/мин) для механоактивированной в течение 60 минут смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1). Из термогравиметрического анализа следует, что процесс потери массы по сравнению с немеханоактивированным порошком (см. рисунок 3.12) смещается в сторону более низких температур. Небольшая потеря массы наблюдается на кривой ТГ от ~150 °С до 400 °С, в то время как основная потеря массы происходит одностадийно в температурном диапазоне (400–550) °С с соответствующим пиком ДСК. Следует отметить, что стадия потери веса завершается при температуре ~580 °С, которая значительно ниже температуры плавления и разложения $Li_2CO_3$. Общая потеря массы образца соответствует расчетному значению для испарения $CO_2$.

а)




б)

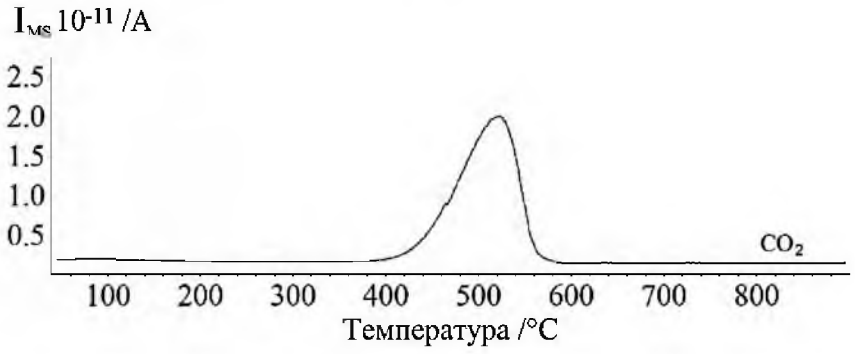



Рисунок 4.17 – ТГ/ДСК (а) и МС (б) анализы ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) после механической активации в течение 60 минут

ДСК кривая показывает эндотермический пик с энтальпией 389 Дж/г, тогда как ДСК измерение для немеханоактивированной смеси приводит к эндотермическому пику с энтальпией 419 Дж/г (см. рисунок 3.12). Если предположить, что разность энтальпий в 30 Дж/г

обусловлена медленным образованием феррита при более низких температурах, то в интервале температур (150–400) °С могло образоваться около 7.2 вес.% литиевого феррита $LiFeO_2$.

Далее приведены результаты кинетического анализа синтеза литиевого феррита из механоактивированной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) плотностью 2.6 г/см$^3$ (см. рисунки 4.18–4.20, таблицу 4.3), выполненного с помощью ТГ измерений при различных скоростях нагрева на термическом анализаторе. ТГ кривые для различных скоростей нагрева представлены на рисунке 4.18 экспериментальными точками.

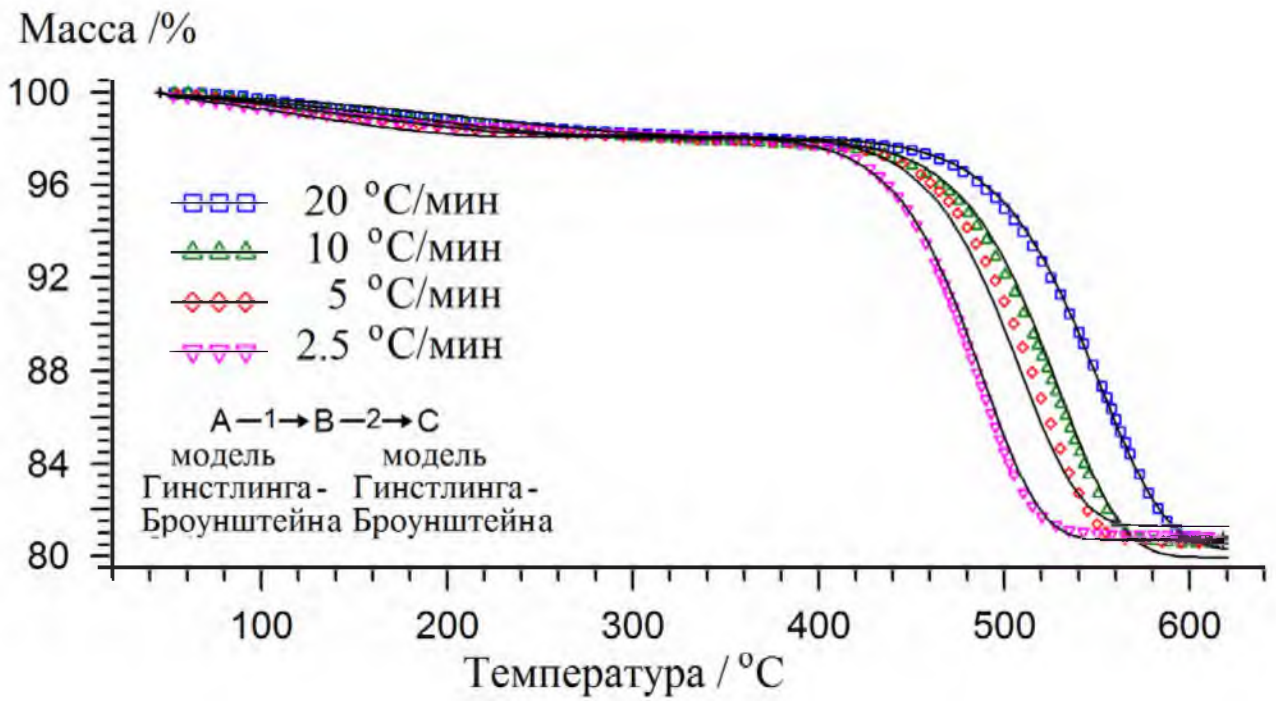



Рисунок 4.18 – Результаты моделирования ТГ кривых механоактивированной системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1): символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 4.3 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью нелинейной регрессии для механоактивированной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1)

| log ($A_1$/с$^{-1}$) | $E_{a1}$ (кДж/моль) | log ($A_2$/с$^{-1}$) | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия ($\alpha$) |
|---|---|---|---|---|
| 1.3±0.1 | 33±0.9 | 8.8±0.6 | 183±8.7 | 0.15±0.01 |

Для первоначальной оценки кинетических параметров, был проведен анализ ТГ кривых с помощью модель-независимого изоконверсионного метода по Фридману, результаты которого представлены на рисунке 4.19.

а) б)

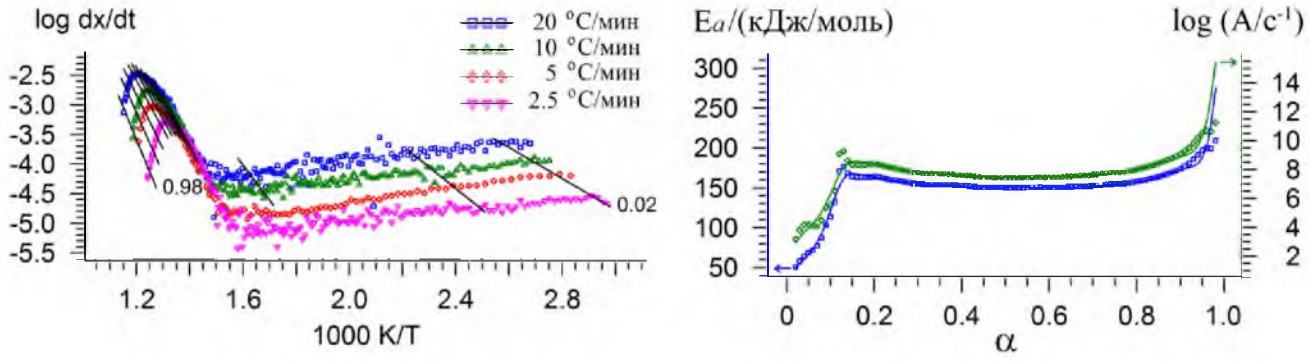



Рисунок 4.19 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана

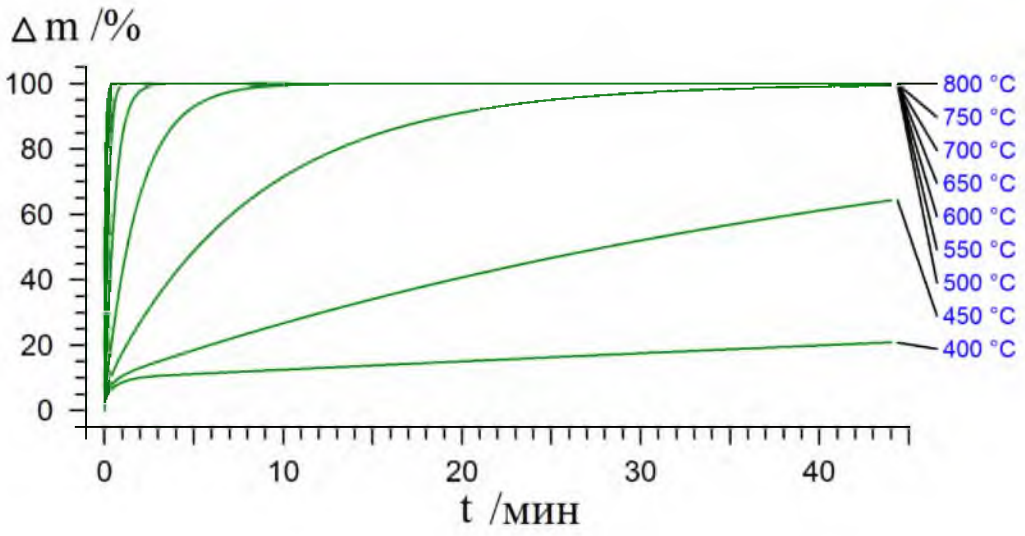



Рисунок 4.20 – Нормированное изменение веса вследствие взаимодействия $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$ от времени изотермической выдержки

Поведение кривой для $E_a$ (рисунок 4.19б) указывает на протекание двухступенчатой реакции с различными параметрами Аррениуса. Переход от одной стадии к другой происходит при $\alpha \sim 0.15$, что значительно ниже, чем для исходной смеси, где первая стадия наблюдается в диапазоне $\alpha$ от 0 до 0.67 (см. таблицу. 3.4).

Моделирование ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии по нескольким кинетическим моделям показало наилучший результат с применением диффузионной модели Гинстлинга-Броунштейна на обоих этапах синтеза. Результаты анализа приведены в таблице 4.3 и показаны на рисунке 4.18 расчетными кривыми.

Согласно полученным результатам, энергии активации, как первого, так и второго этапов, имеют значительно более низкие значения по сравнению с немеханоактивированной смесью (см. таблицу 3.4). Особенно большая разница составляет в значениях для первого этапа протекания реакции.

Таким образом, вышеприведенные результаты показывают, что механическая активация смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) значительно повышает реакционную способность твердофазной системы и тем самым снижает температуру синтеза литиевого феррита $LiFeO_2$ примерно на 200 °С. Конечная температура реакции, зафиксированная с помощью неизотермического нагрева и равная ~580 °С (рисунок 4.17), в комплексе с расчетными значениями изменения веса при протекании реакции в изотермическом режиме (рисунок 4.20), позволяют сделать вывод, что данный феррит может быть получен из механически активированных в течение 60 минут смесей реагентов при температуре (580–600) °С в течение 60 минут, то есть при значительно более низком времени синтеза и температуре, чем в случае использования обычного твердофазного синтеза из немеханоактивированных реагентов.

На рисунке 4.21 показаны рентгенограммы образцов, которые были синтезированы при 600 °С в течение 60 минут в лабораторной печи из исходной (рисунок 4.21а) и механоактивированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) (рисунок 4.21б). Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице 4.4.

Результат изотермического синтеза показал, что образец, полученный из немеханоактивированной смеси, содержит в своем составе фазы исходных реагентов, а также в большом количестве высокотемпературную разупорядоченную фазу литиевого феррита $\alpha$–$LiFeO_2$ с кубической структурой и в небольшом количестве низкотемпературную упорядоченную фазу $\gamma$–$LiFeO_2$ с тетрагональной структурой. В то время как механическая активация исходной смеси позволяет при таких же режимах синтеза получить высокое содержание фазы литиевого феррита. Однако, в этом случае образец содержит значительное количество фазы $\gamma$–$LiFeO_2$.

Известно, что температура равновесного $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода составляет 670 °С [88, 317]. Таким образом, результат получения двухфазного продукта ($\gamma$ и $\alpha$) при температуре синтеза 600 °С оказался ожидаемым.

РФА анализ также показал наличие в обоих образцах фазы литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, которая в этом случае является переходной фазой и предположительно формируется за счет взаимодействия синтезируемого ортоферрита лития с оксидом железа. Несмотря на малое количество данной фазы, РФА данные по её идентификации подтвердились термомагнитометрическими измерениями, при которых наблюдался небольшой весовой скачок в области температуры Кюри для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Отметим, что содержание данной фазы незначительное и не зависит от предыстории реагентов.

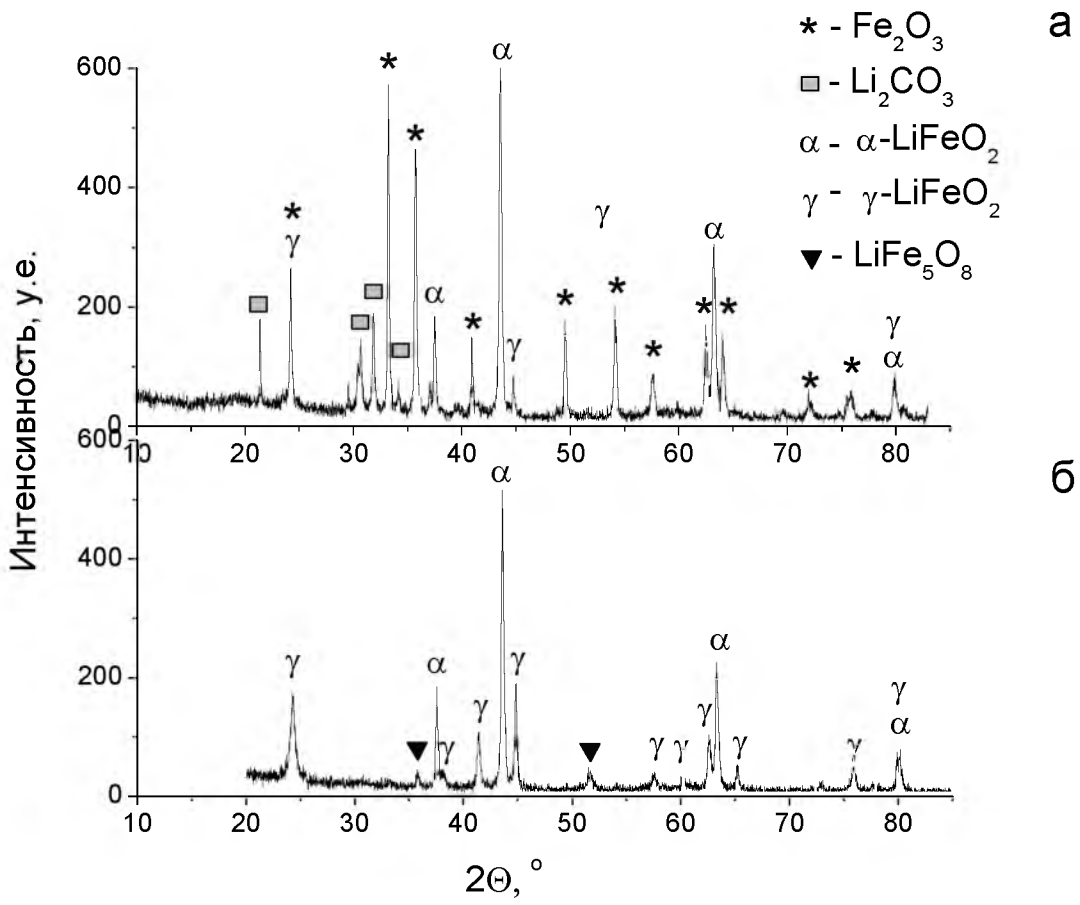



Рисунок 4.21 – Дифрактограммы литиевого феррита $LiFeO_2$, синтезированного при 600 °С в течение 60 минут из исходной (а) и механоактивированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:1) (б)

Таблица 4.4 – Данные рентгенофазового анализа литиевого феррита.

| Образец | Состав | Параметр решетки, Å | ОКР, nm | $\Delta d/d \cdot 10^3$ | С, вес.% |
|---|---|---|---|---|---|
| Без МА | $Fe_2O_3$ | a=b=5.035; c=13.742 | 113 | 0.9 | 15.3 |
| | $Li_2CO_3$ | a=8.360; b=4.976; c=6.194 | 86 | 1.0 | 21.2 |
| | α-$LiFeO_2$ | a=b=c=4.158 | 56 | 0.1 | 51.6 |
| | γ-$LiFeO_2$ | a=b=4.051; c=8.719 | 32 | 0.4 | 6.8 |
| | $LiFe_5O_8$ | a=b=c=8.327 | 66 | 0.4 | 5.1 |
| МА | α-$LiFeO_2$ | a=b=c=4.158 | 53 | 0.4 | 69.0 |
| | γ-$LiFeO_2$ | a=b=4.051; c=8.737 | 32 | 1.1 | 26.8 |
| | $LiFe_5O_8$ | a=b=c=8.322 | 65 | 0.6 | 4.2 |

На основании полученных выше результатов можно сделать вывод, что режим синтеза 600 °С и 60 минут позволяет получить литиевый феррит $LiFeO_2$ при значительно более низком времени и температуре синтеза, чем в случае использования традиционного твердофазного синтеза из немеханоактивированных смесей реагентов.

*Образование литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.*

В данном разделе исследуется реактивность ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), которая была предварительно подвергнута механической активации в различных условиях, включающих время помола и фактор энергонапряженности активатора. А также, учитывая, предварительно полученные результаты по влиянию степени компактирования смеси на характер твердофазных взаимодействий, одной из задач настоящей работы являлось исследование реакции взаимодействия между реагентами из механоактивированной смеси с различной плотностью.

На рисунке 4.22 показаны результаты термического анализа ферритовой смеси насыпной плотности (рисунок 4.22а) и образца, спрессованного под давлением 200 МПа (рисунок 4.22б) при различном времени МА и энергонапряженности 20g.

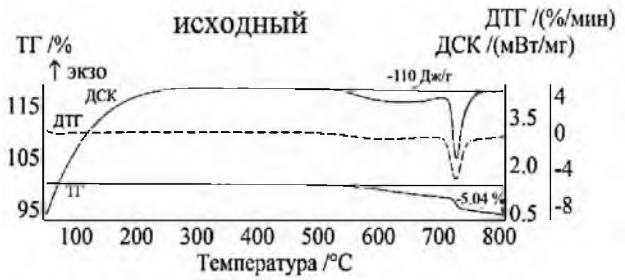
Для исходной смеси поведение кривых типично для образования литиевого феррита из порошка различной плотности (см. рисунки 3.17 и 3.19). В обоих случаях процесс потери массы начинается при температуре 500 °С. Однако конечная температура реакции с выделением $CO_2$ зависит, как показано в п. 3.2.2, от плотности исходного порошка. Для порошковой смеси низкой плотности реакция протекает в два этапа, первый из которых соответствует взаимодействию между реагентами в температурном интервале (500–700) °С, а второй – плавлению и разложению непрореагировавшего карбоната лития при ~ 724 °С. Для прессовки плотностью 2.6 г/см$^3$ реакция взаимодействия между реагентами с выделением $CO_2$ заканчивается уже при 700 °С. Далее на ДСК кривой наблюдается небольшой пик при ~ 750 °С, связанный с переходом образовавшейся к этому моменту упорядоченной $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазы в неупорядоченную $\beta$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазу.

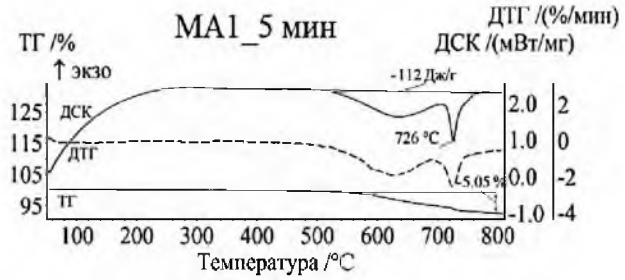
При небольшом времени механической обработки (до 5 мин) значительных изменений в протекании реакции не наблюдается. При дальнейшем увеличении времени МА реакция начинает сдвигаться в область более низких температур, и при $t_{MA}$=60 мин и более температурный диапазон протекания реакции достигает (400–600) °С, что на 100 °С меньше, чем в случае взаимодействия между немеханоактивированными реагентами.

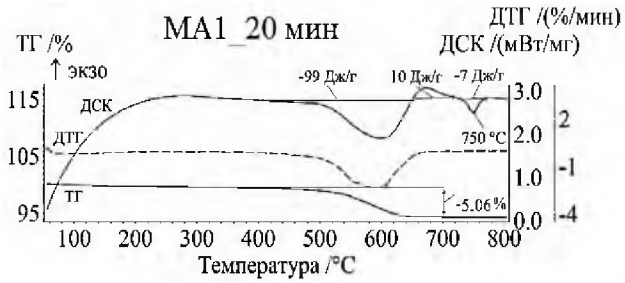
Общая потеря массы во всех образцах составляет ~5.05 % и соответствует расчетному значению выхода $CO_2$ по реакции.

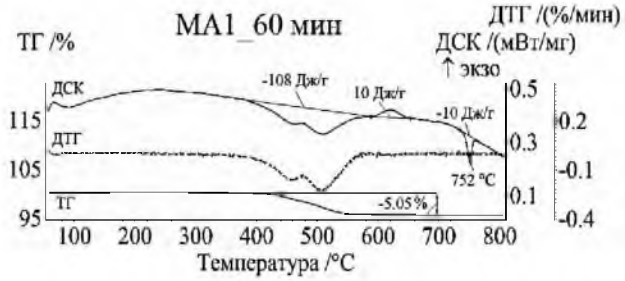
Также можно заметить увеличение площади пика ДСК при ~ 750 °С, что говорит об увеличении количества синтезируемой фазы литиевого феррита с увеличением времени МА. Поведение кривых ТГ/ДСК для образцов при $t_{MA}$ =60 и 120 мин практически не отличается. Более наглядно изменение $S_{\alpha\text{-}\beta}$ демонстрирует рисунок 4.23, из которого видно, что увеличение времени МА более 60 минут не приводит к существенным изменениям в протекании реакции.

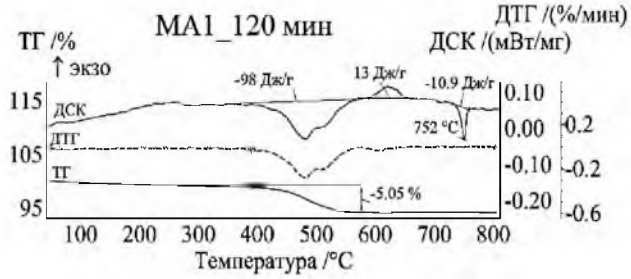
а)



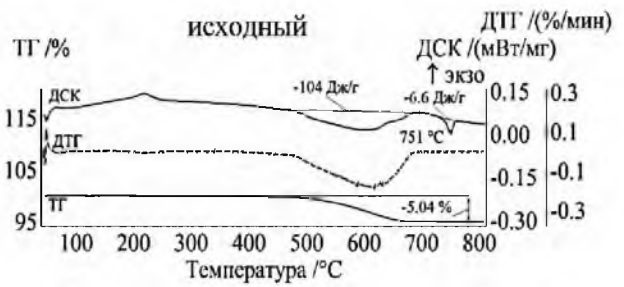



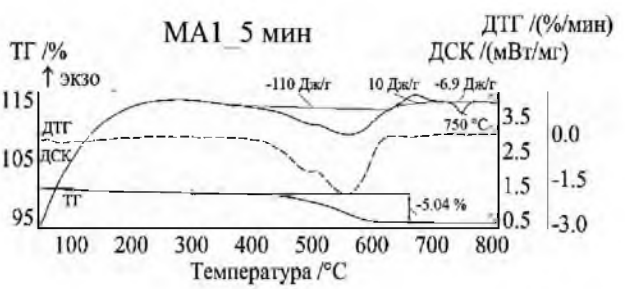



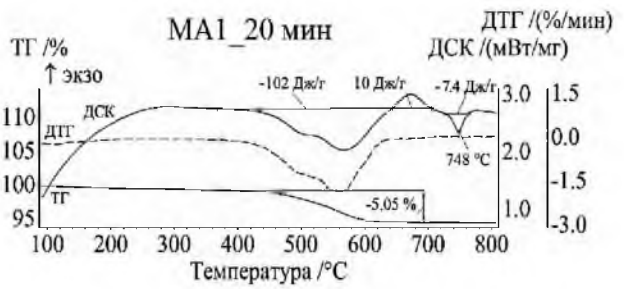



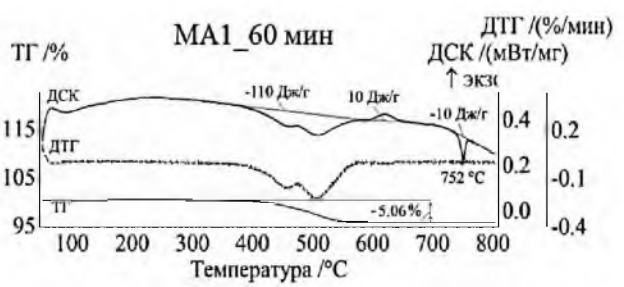




б)



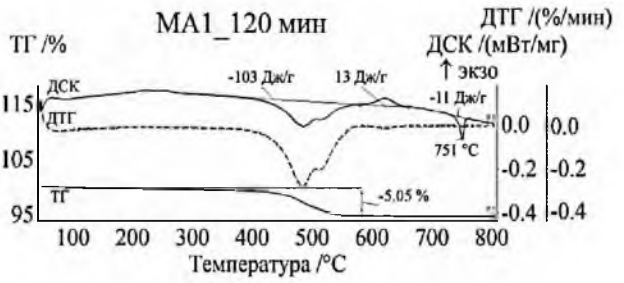




Рисунок 4.22 – ТГ/ДСК анализ при нагреве ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) насыпной плотности (а) и прессовки (б) после механической активации при различном времени и факторе энергонапряженности 20g

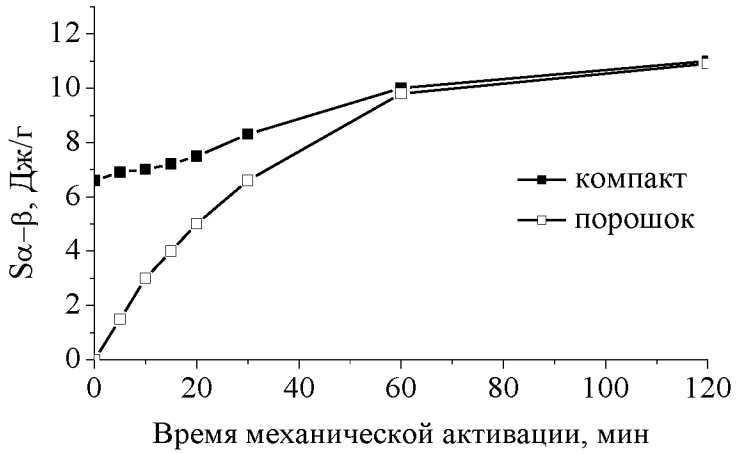



Рисунок 4.23 – Изменение площади пика ДСК при 750 °С в образцах, механически активированных при различном времени

Из сравнения кривых ТГ/ДСК для образцов с различной плотностью можно сделать вывод, что при использовании времени МА 60 мин и более плотность образцов особенной роли не играет. Принимая во внимание, что плотность порошковых образцов во время МА увеличивается (см. рисунок 4.11), как было установлено ранее за счет уменьшения размера частиц реагентов и увеличения плотности состоящих их них агломератов, то полученный выше результат оказался предсказуемым. Таким образом, при использовании процедуры МА порошковых смесей перед проведением синтеза, можно не только повысить реактивность системы, но и исключить дополнительное компактирование образцов.

На рисунке 4.24 представлен ТГ/ДСК анализ ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) при различном времени механической обработки и различном факторе энергонапряженности мельницы 20g (МА1) и 60g (МА2).

Установлено, что с увеличением энергонапряженности активатора конечная температура реакции взаимодействия реагентов с выделением $CO_2$ сдвигается в область меньших температур на ~ 100 °С. Однако, начальная температура, при которой начинает уменьшаться вес образцов сдвигается на ~ 300 °С. При этом общее изменение веса превышает расчетное изменение за счет выделения $CO_2$ по реакции.

Термогравиметрический анализ показал, что дополнительное уменьшение веса ~ 1 вес.% происходит в диапазоне температур (100–200) °С, и как будет показано ниже, связано с выделением газов, например водяных паров, которые адсорбируются из атмосферы в механоактивированные порошковые смеси.

Также можно заметить по виду кривых ДТГ переход с двухэтапного уменьшения веса при МА1 на практически одноэтапный процесс при МА2.

а) б)

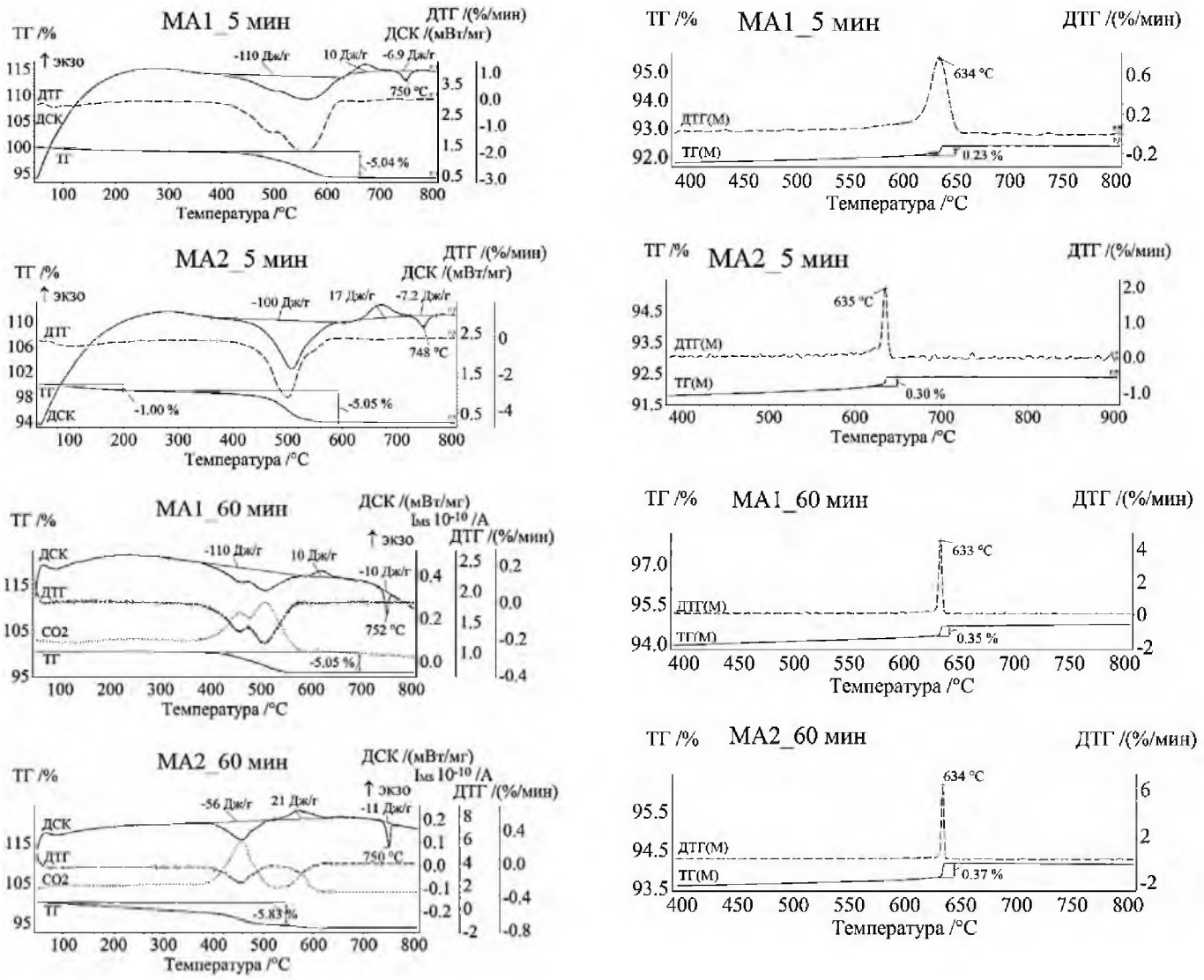



Рисунок 4.24 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТМ анализ при охлаждении (б) ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) после механической активации при различном времени и факторе энергонапряженности мельницы

На рисунке 4.25 сведены данные по конечной температуре реакции взаимодействия реагентов с разложением $Li_2CO_3$, которая была оценена с помощью анализа ТГ/ДСК. Как видно из рисунка, температура реакции зависит как от режима проведения механической обработки, так и от последующего компактирования образцов, и она значительно снижается при увеличении времени МА до 15 минут, а затем незначительно изменяется при более продолжительном времени обработки. Следовательно, механическая активация смеси реагентов значительно повышает реакционную способность системы $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ и сдвигает реакцию в сторону более низких температур.

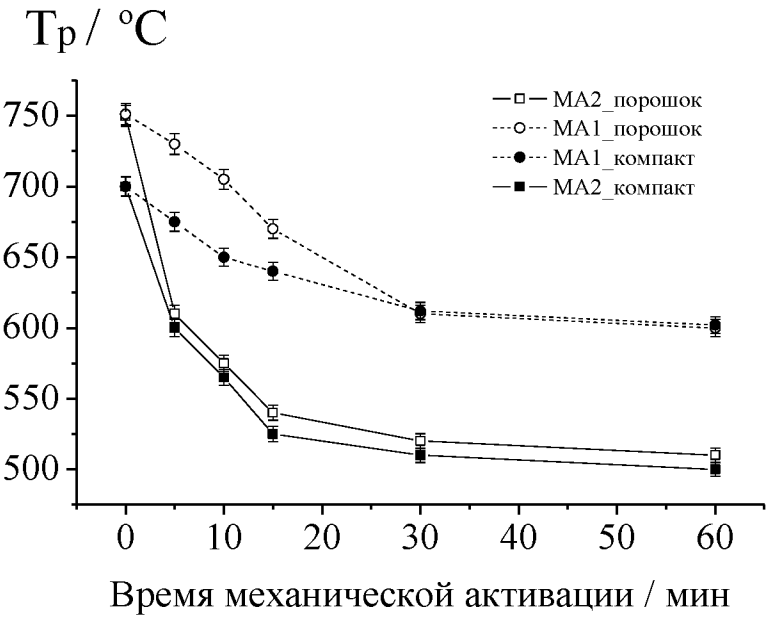



Рисунок 4.25 – Зависимость конечной температуры реакции взаимодействия реагентов $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ от времени механической активации

Результаты ТМ анализа образцов, полученные при охлаждении (рисунки 4.24б и 4.26), показывают увеличение высоты весового скачка и высоты ДТГ пика, как с увеличением времени МА образцов, так и с увеличением фактора энергонапряженности планетарной мельницы, таким образом, указывая на большее количество синтезируемой при одинаковых температурно-временных режимов фазы литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

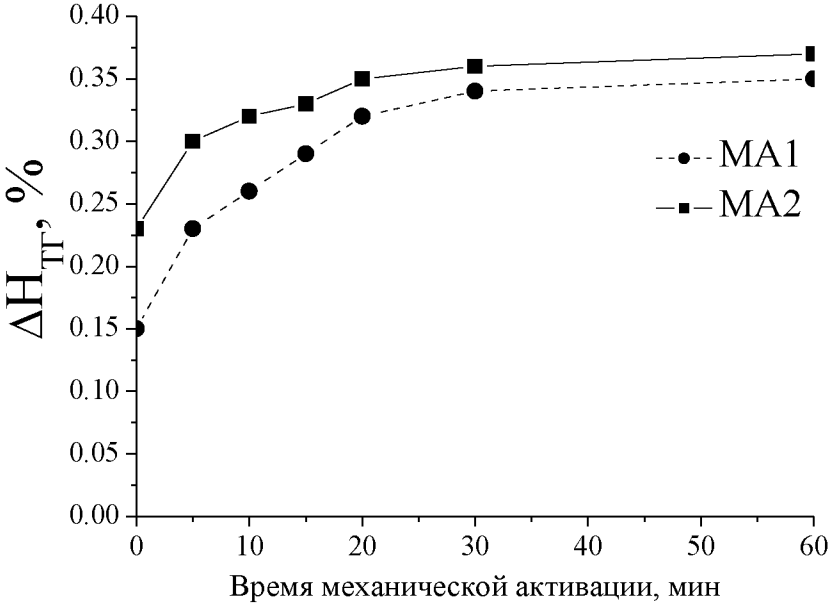



Рисунок 4.26 – Изменение намагниченности порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) по результатам ТМ анализа от времени механической активации

Результат термического анализа (рисунок 4.27) образца насыпной плотности и пресс-образца, полученные из механоактивированной при МА1 и МА2 ферритовой смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (5:1), подтвердил одинаковую реактивность системы, независящую от степени её компактирования.

С целью проверки реактивности системы со временем, мы провели термический анализ ферритовой смеси, период хранения которой после проведения механической обработки составил не менее года. Кривые ТГ/ДСК для таких образцов приведены на рисунке 4.28.

а) б)

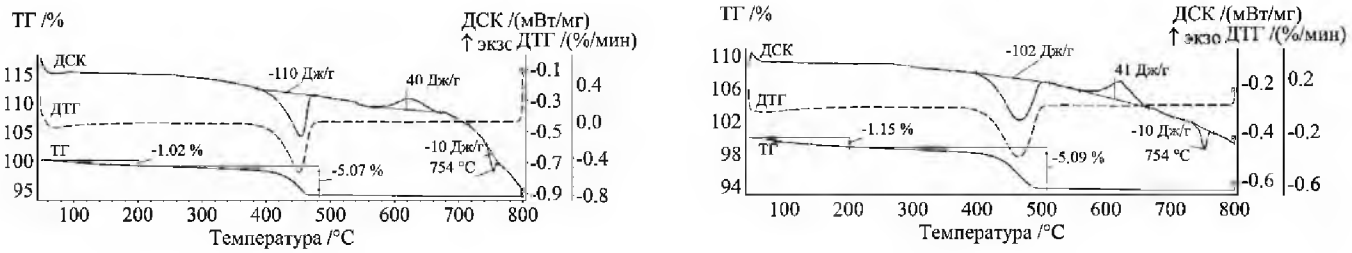



Рисунок 4.27 – ТГ/ДСК анализ механоактивированной при 60g и 60 мин ферритовой смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (5:1) свободно засыпанной в тигель (а) и прессовки (б)

а) б)

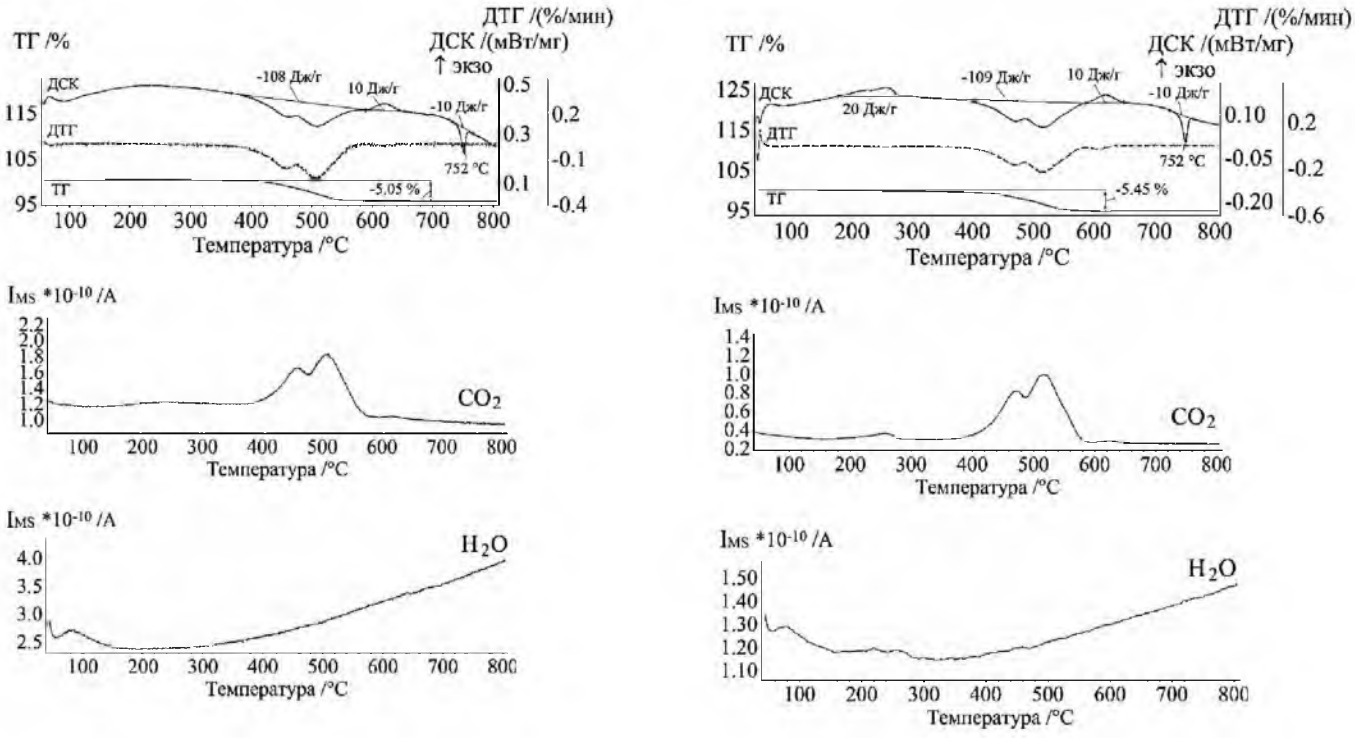



Рисунок 4.28 – ТГ/ДСК и МС анализы сразу (а) и через год (б) после механической активации порошка $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1) при режиме 20g и 60 минут

Видно, что эффект механической активации сохраняется в течение длительного времени, то есть реактивность твердофазной системы остается на высоком уровне.

Однако на кривой ДСК наблюдается явный экзотермический пик в диапазоне температур (200–300) °С, площадь которого значительно больше, чем для образцов, измеренных сразу после механической обработки. Масс-спектрометрический анализ показал, что в этом диапазоне температур выделяется небольшое количество и $CO_2$ и $H_2O$. Таким образом, можно предположить, что выделение данных газов не связано с протеканием самой реакции, а происходит вследствие их предварительной адсорбции из атмосферы во время хранения образцов.

Далее приведены результаты кинетического анализа твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), выполненного с помощью ТГ измерений при различных скоростях нагрева на термическом анализаторе. Кинетический анализ включает измерение ТГ кривых при различных скоростях нагрева (рисунок 4.29, экспериментальные точки), предварительный анализ кривых по модели Фридмана (рисунок 4.30), моделирования ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии (рисунок 4.29, расчетные кривые, таблица 4.5), прогнозирование образования литиевого феррита в изотермических условиях (рисунок 4.31).

Поведение кривой для $E_a$ (рисунок 4.30б) указывает на протекание двухступенчатой реакции с различными параметрами Аррениуса. Переход от одной стадии к другой происходит при $\alpha \sim 0.15$, что значительно ниже чем для исходной смеси, где первая стадия наблюдается в диапазоне $\alpha$ от 0 до 0.76 (см. таблицу 3.8).

Моделирование ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии по нескольким кинетическим моделям показало наилучший результат с применением диффузионной модели Гинстлинга-Броунштейна на обоих этапах синтеза. Результаты анализа приведены в таблице 4.5 и показаны на рисунке 4.29 расчетными кривыми.

Согласно полученным результатам, энергии активации, как первого, так и второго этапов, имеют значительно более низкие значения по сравнению с немеханоактивированной смесью (см. таблицу 3.8). Особенно большая разница составляет в значениях для первого этапа протекания реакции.

Таким образом, вышеприведенные результаты показывают, что механическая активация смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (5:1) значительно повышает реакционную способность твердофазной системы и тем самым снижает температуру синтеза литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

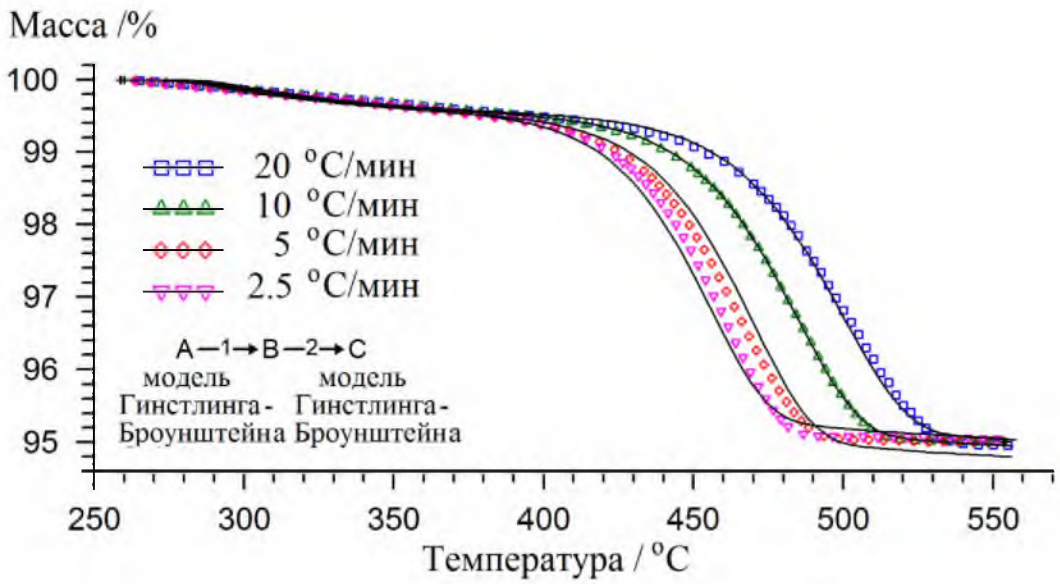



Рисунок 4.29 – Результаты моделирования ТГ кривых механоактивированной системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1). Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

а) б)

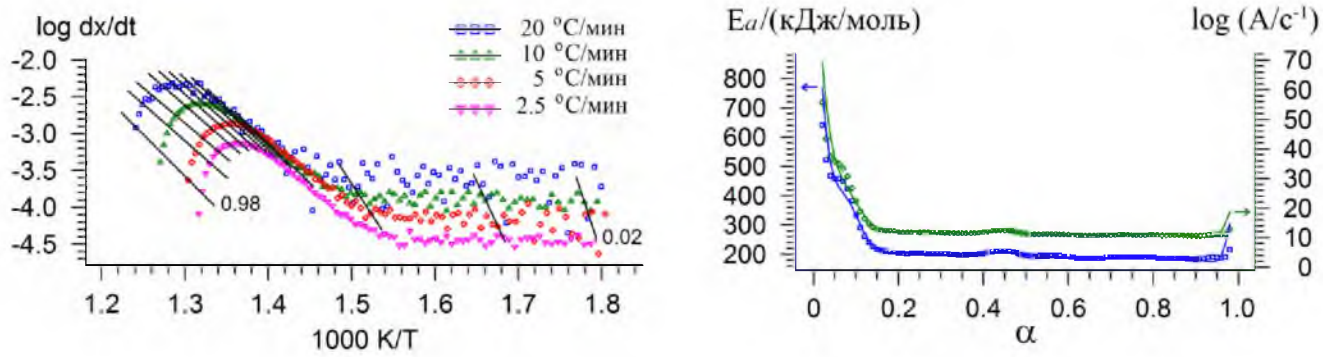



Рисунок 4.30 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана

Таблица 4.5 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью нелинейной регрессии для механоактивированной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1)

| $\log (A_1/c^{-1})$ | $E_{a1}$ (кДж/моль) | $\log (A_2/c^{-1})$ | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия (α) |
|---|---|---|---|---|
| 1.4±0.2 | 66±1.0 | 17.5±0.7 | 298±9.6 | 0.15±0.01 |

Можно предположить, что причина такого повышения активности порошков связана с уменьшением размеров частиц во время механической активации. Мы провели дополнительный эксперимент, в котором в качестве исходного реагента оксида железа выступал нанопорошок $Fe_2O_3$, (средний размер частиц 100 нм) изготовленный путем окисления на воздухе нанопорошков железа, полученных электровзрывным методом [312, 318].

Полученный и представленный на рисунке 4.32 результат показал, что температурный интервал прохождения реакции напрямую не зависит от размера частиц используемого порошка.

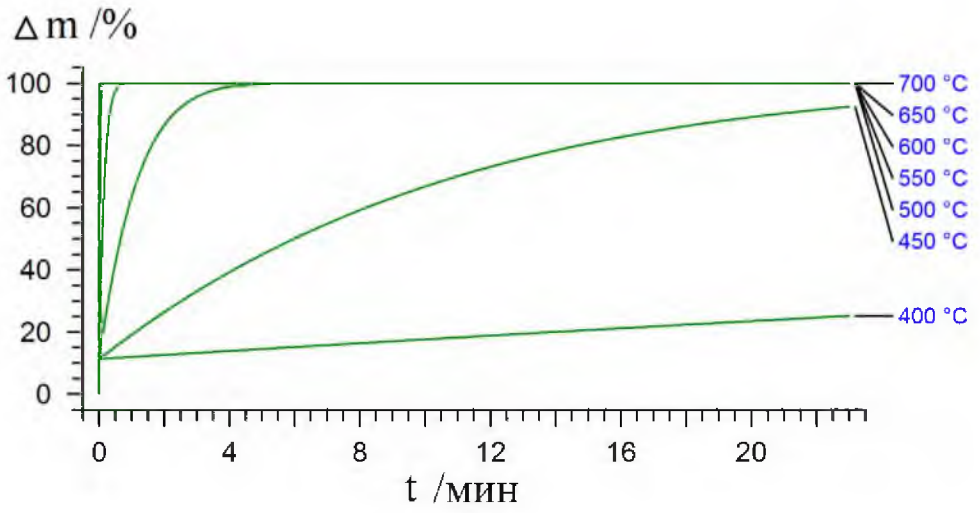



Рисунок 4.31 – Нормированное изменение веса вследствие взаимодействия $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$ от времени изотермической выдержки

а) б)

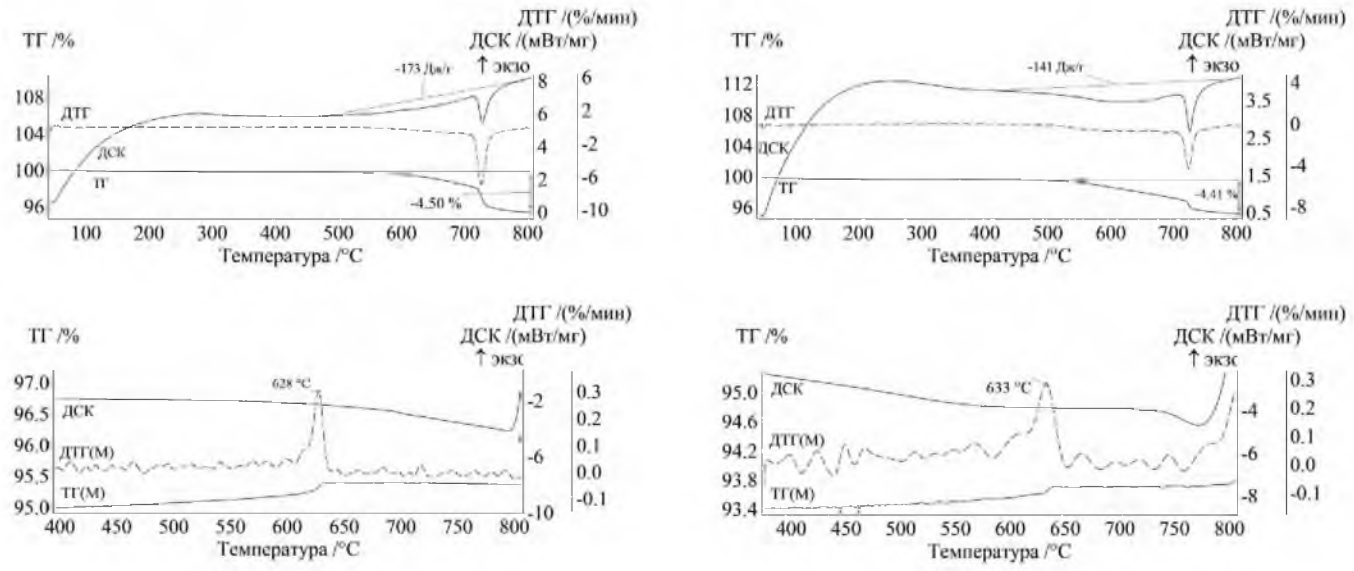



Рисунок 4.32 – ТГ/ДСК анализ ферритовой смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$ (5:1), полученной из нанопорошка оксида железа (а) и порошка микронного размера (б)

Таким образом, представленный в данном разделе материал позволяет сделать вывод о возможном механизме ускорения реакции ферритообразования, заключающийся в увеличении, как дефектности структуры порошка, так и плотности контакта реагирующих частиц в процессе высокоэнергетического помола в планетарной мельнице.

### 4.4 Образование литий-цинковых ферритов из механически активированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO

В данном разделе исследуется реактивность ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, которая была предварительно подвергнута механической активации в различных условиях, включающих время помола и фактор энергонапряженности активатора.

На рисунках 4.33 представлен термический анализ данной ферритовой смеси при различном времени МА.

Для исходной немеханоактивированной смеси термическое поведение образца характерно для образования литий-цинкового феррита во время неизотермического синтеза (см. рисунок 3.27). Процесс потери массы начинается при 500 °С и, как показывает кривая ДТГ, состоит из двух этапов, соответствующих взаимодействию реагентов с разложением $Li_2CO_3$ в интервале температур (500–650) °С и плавлению карбоната лития при 724 °С. Небольшой пик ДСК около 750 °С связан с фазовым переходом ($\alpha \rightarrow \beta$) в $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, который образуется в качестве промежуточной фазы при синтезе LiZn феррита.

Что касается механоактивированных смесей, процесс потери массы начинается при температуре около 100 °С и данный процесс можно разделить на два диапазона: (100–350) °С и (350–600) °С. С увеличением времени МА увеличивается потеря массы в первом диапазоне, тогда как уменьшение потери массы происходит во втором диапазоне температур. Таким образом, образцы, измельченные в течение длительного времени, характеризуются значительной потерей массы при низких температурах.

Общее изменение массы превышает расчетное изменение за счет выделения $CO_2$ по реакции. С помощью масс-спектрометрического анализа, приведенного на рисунке 4.33, показано, что только диоксид углерода выделялся во время реакции из немеханоактивированной смеси, в то время как выделение и $CO_2$ и $H_2O$ наблюдалось при нагреве механоактивированных порошков.

Таким образом, механоактивированные смеси обладают повышенной способностью адсорбировать газы из атмосферы, которые испаряются при нагревании ферритовых порошков при низких температурах, приводя к более высокой потере массы.

Согласно калориметрическому анализу (рисунок 4.33) кривые ДСК показывают несколько пиков. В области низких температур наблюдается сложный пик, связанный с наложением эндотермических и экзотермических реакций. Кроме того, площадь экзотермического пика ДСК в интервале температур (200–300) °С увеличивается с увеличением времени активации и данный процесс скорее всего связан с выделением $H_2O$.

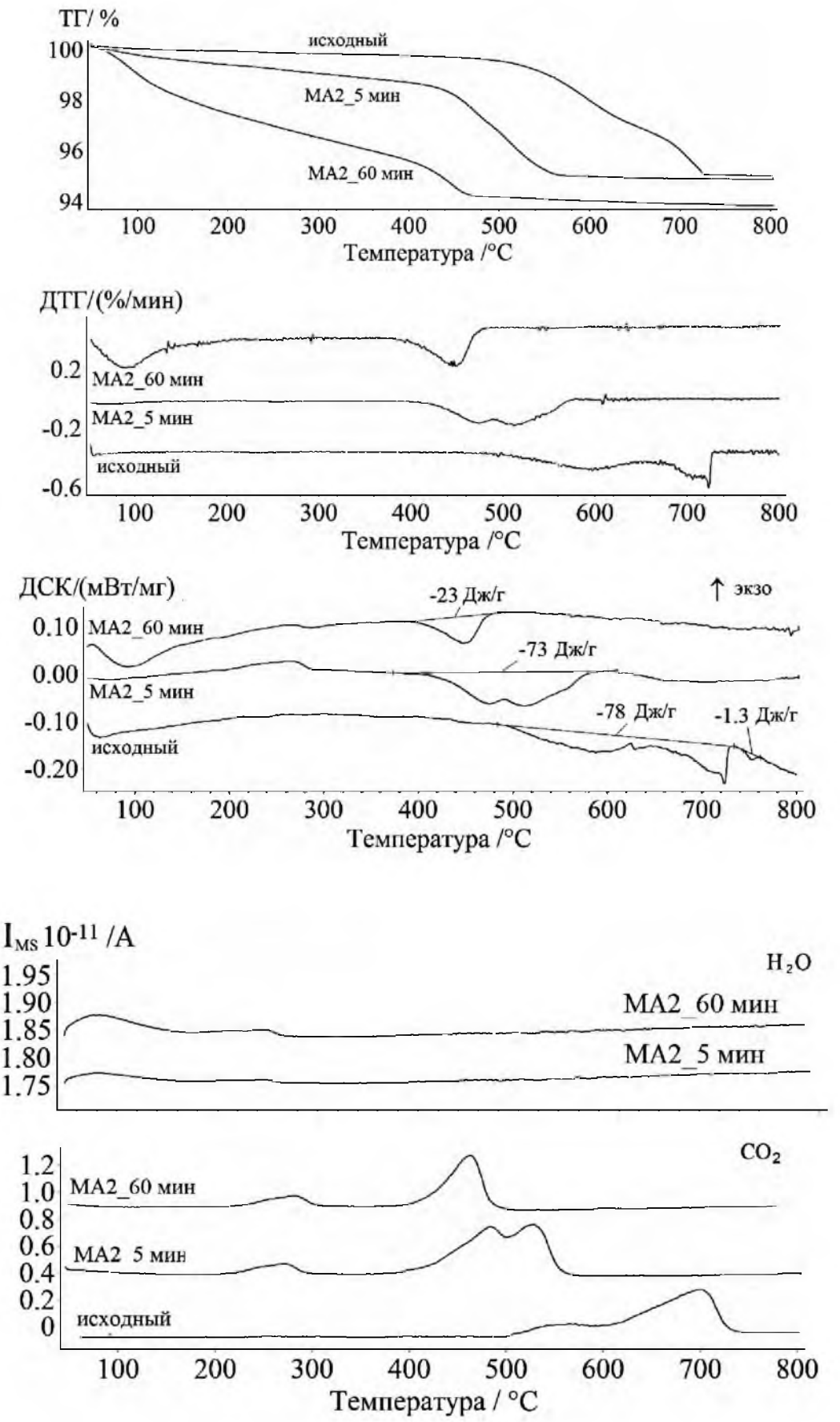



Рисунок 4.33 – ТГ/ДСК и МС анализы при нагреве ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, механоактивированной при различном времени

Другой пик ДСК наблюдается в интервале температур (400–600)°С для образца, активированного в течение 5 минут, и затем он сдвигается в сторону более низких температур для образцов, активированных при больших временах. Поскольку площадь этого пика ДСК и потеря массы, соответствующие этому диапазону, уменьшаются при увеличении времени измельчения, значительная часть реакции по уравнению (2.3) происходит до начала второго диапазона.

Экспериментальные результаты показали, что конечная температура взаимодействия реагентов с разложением $Li_2CO_3$, которая была оценена с помощью анализа ТГ/ДСК, значительно снижается при увеличении времени МА до 15 минут, а затем незначительно изменяется при более продолжительном времени МА. Общий вид поведения кривых был схожим с изменением температуры реакции для литиевого феррита. Следовательно, механическая активация смеси реагентов значительно повышает реакционную способность системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и сдвигает реакцию в сторону более низких температур.

Чтобы проверить реактивность системы от срока давности, мы провели термический анализ образцов, срок хранения которых после проведения процедуры МА составлял 2 года. Результаты анализа для таких образцов приведены на рисунке 4.34. На кривой ДСК (рисунок 4.34а) имеется четкий экзотермический пик в диапазоне температур (200–300) °С, площадь которого значительно больше, чем для образца на рисунке 4.33.

а) б)

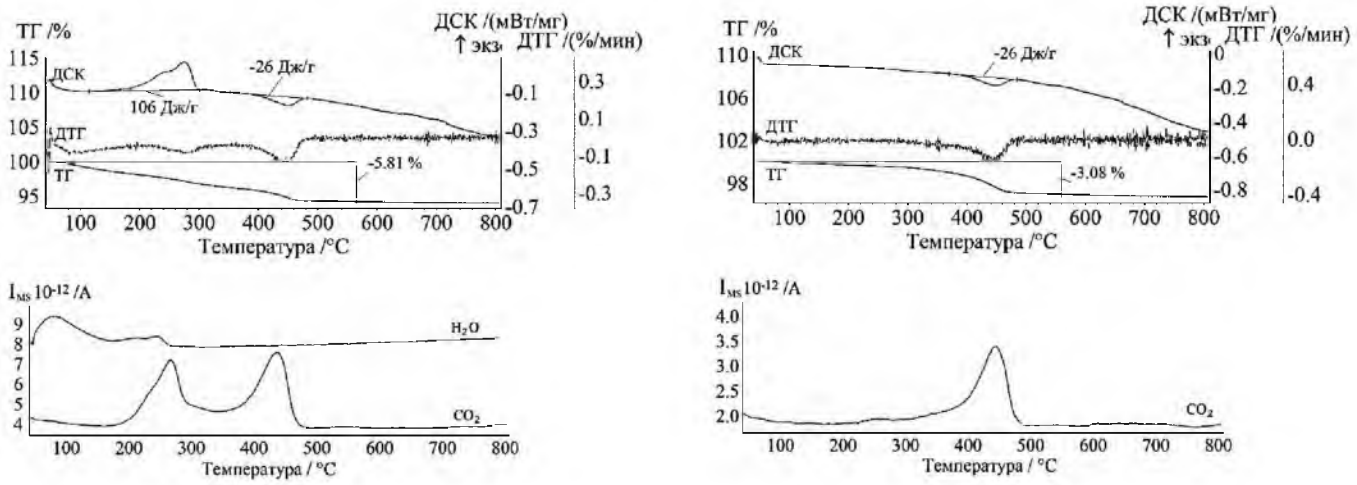



Рисунок 4.34 – ТГ/ДСК и МС анализ механоактивированной ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO после 2-летнего хранения: а – первый нагрев; б – предварительная сушка при 300 °С

МС спектры показывают более интенсивные пики $CO_2$ и $H_2O$ в этом диапазоне температур. Таким образом, адсорбция газов увеличивается с увеличением срока хранения образцов. На рисунке 4.34б показаны результаты термического анализа для образца, который был предварительно нагрет до 300 °С. Для такого образца низкотемпературный экзотермический пик ДСК отсутствует, но потеря массы наблюдается на кривой ТГ при низких температурах. При этом значение потери массы ниже ожидаемого значения. Более того, значение площади пика ДСК намного ниже, чем для немеханоактивированных образцов. В то же время МС анализ показывает, что во всем диапазоне температур выделяется только диоксид углерода. Таким образом, данные результаты подтвердили, что реакция образования феррита из механоактивированных смесей начинается при низкой температуре. Следует отметить, что эффект механической активации сохраняется в течение длительного времени, то есть реакционная способность твердой системы остается на высоком уровне.

Результат ТМ анализа образцов, полученный при охлаждении (рисунок 4.35), показывает увеличение аппаратного весового скачка и высоты ДТГ пика с увеличением времени МА образцов, таким образом, указывая на большее количество синтезируемой фазы литий-цинкового феррита.

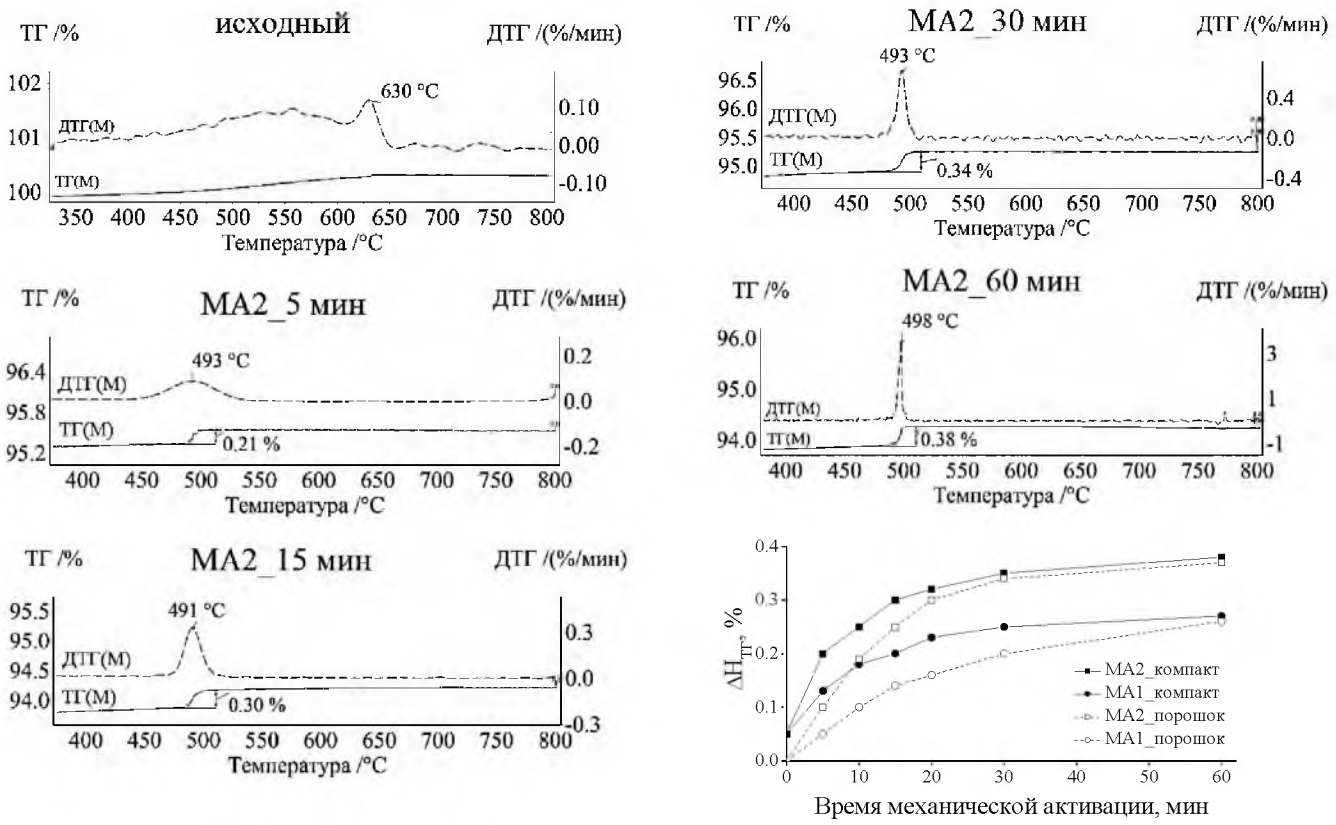



Рисунок 4.35 – ТМ анализ при охлаждении ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, механоактивированной при различном времени

Также установлено, что, как и в случае чистого литиевого феррита, реактивность системы литий-цинкового феррита зависит от фактора энергонапряженности планетарной мельницы. Так на рисунке 4.36а показано, что с увеличением энергонапряженности помола конечная температура реакции взаимодействия реагентов сдвигается в область меньших температур на ~ 50 °С. Термомагнитометрический анализ (рисунок 4.36б) показал большую намагниченность образца вследствие образования большего количества литий-цинкового феррита.

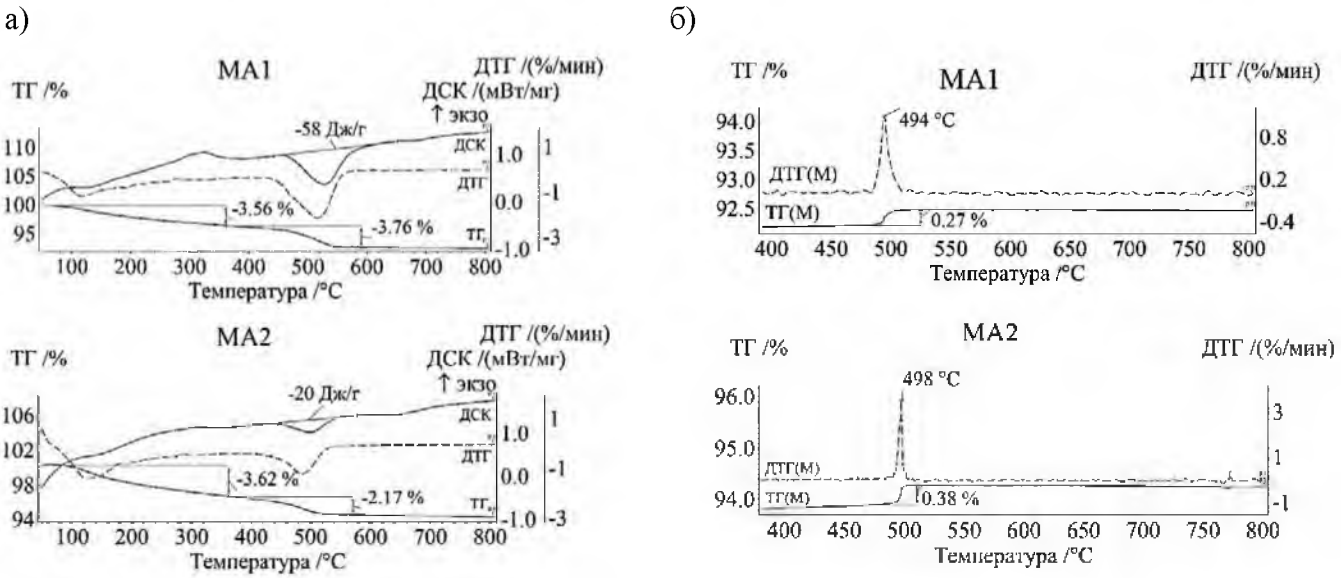



Рисунок 4.36 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТМ анализ при охлаждении (б) ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, механоактивированной при различном факторе энергонапряженности мельницы и времени 60 минут

Результаты кинетического анализа твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, выполненного с помощью ТГ измерений при различных скоростях нагрева на термическом анализаторе приведены на рисунках 4.37–4.39.

Результаты анализа, приведенные в таблице 4.6, показали, что значение энергии активации на первой стадии имеет низкое значение и таким образом, характеризует протекание диффузионно-контролируемой реакции. На второй стадии $E_a$ достигает значения 117.5 кДж/моль, которое близко к ранее полученным результатам в случае синтеза литиевого феррита $LiFeO_2$ (111 кДж/моль) [319] и цинкового феррита $ZnFe_2O_4$ (138 кДж/моль) [320]. Значения кинетических параметров использовались для дальнейшего прогнозирования синтеза LiZn феррита в изотермических условиях, результаты которого представлены на рисунке 4.39.

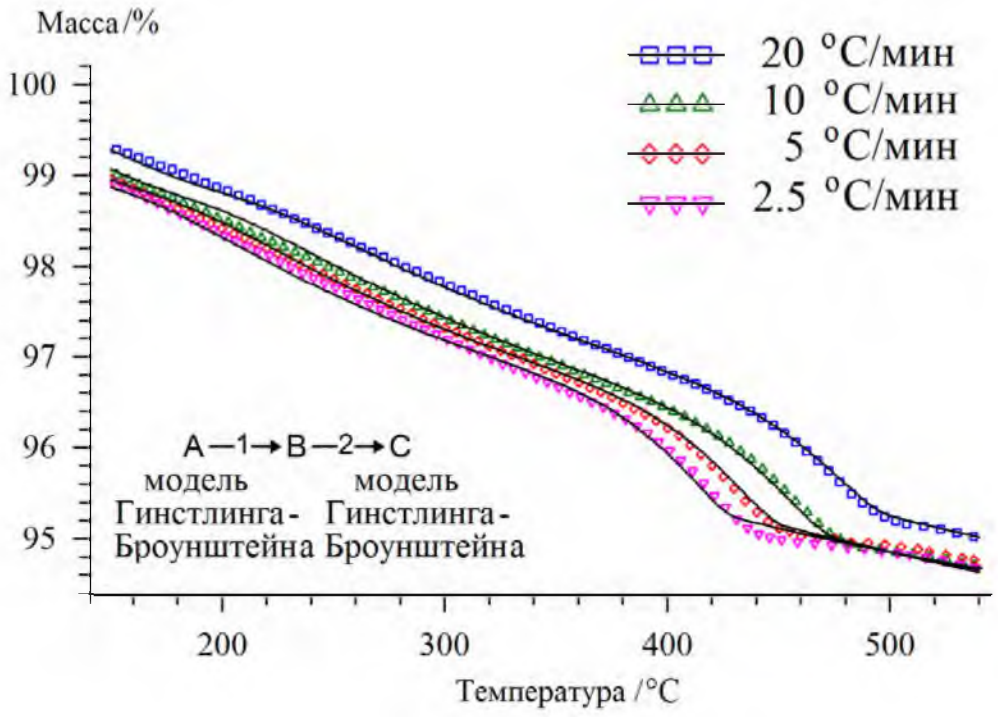



Рисунок 4.37 – Результаты моделирования ТГ кривых механоактивированной системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO: символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

а) б)

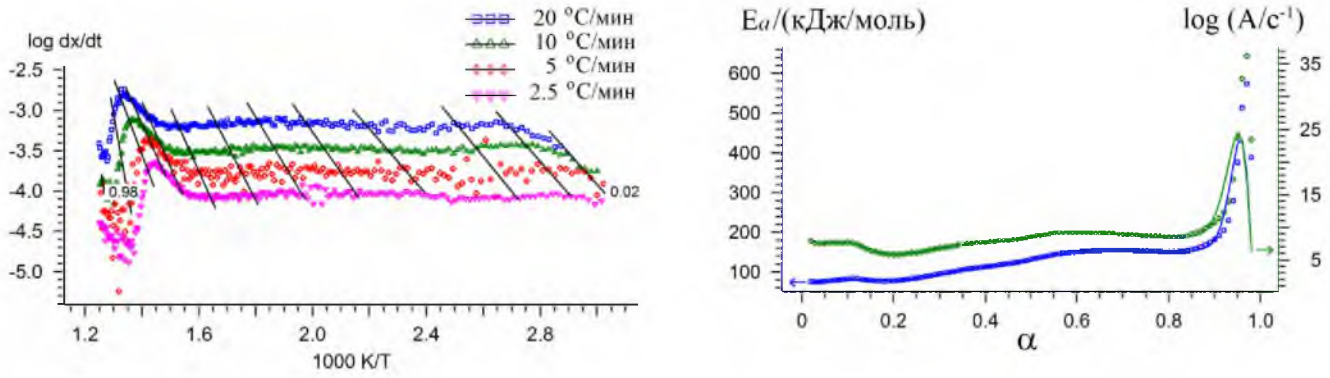



Рисунок 4.38 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана

Таблица 4.6 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью нелинейной регрессии для механоактивированной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO

| log ($A_1$/c$^{-1}$) | $E_{a1}$ (кДж/моль) | log ($A_2$/c$^{-1}$) | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия (α) |
|---|---|---|---|---|
| 3.5±0.3 | 70±2.0 | 5.1±0.3 | 117±2.4 | 0.4±0.01 |

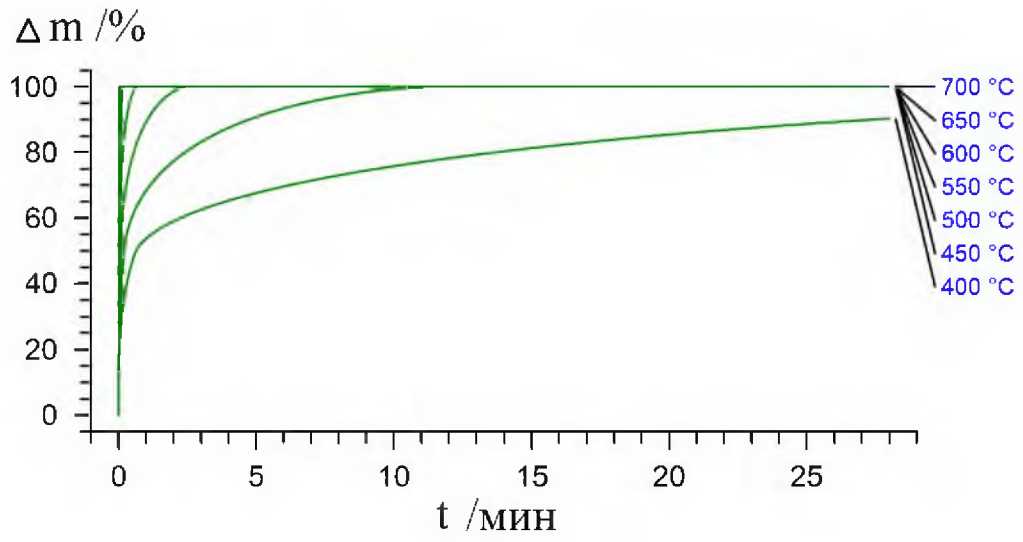



Рисунок 4.39 – Нормированное изменение веса вследствие взаимодействия реагентов от времени изотермической выдержки

### 4.5 Образование литий-титановых ферритов из механически активированной смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$

В данном разделе исследуется реактивность ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, которая была предварительно подвергнута механической активации при различном времени помола и факторе энергонапряженности активатора.

На рисунках 4.40 представлен термический анализ данной ферритовой смеси при различном времени МА. Для немеханоактивированной смеси термическое поведение образца характерно для образования литий-титанового феррита во время неизотермического нагрева (см. рисунок 3.31).

Реакция в таком образце протекает с разложением $Li_2CO_3$ в интервале температур (500–720) °C с последующим плавлением карбоната лития при 724 °C. Пик ДСК около 750 °C связан с образованием промежуточной фазы чистого литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ при синтезе LiTi феррита.

В целом характер протекания реакции в механоактивированных образцах LiTi феррита одинаков, что и для LiZn феррита, результаты синтеза которого представлены в предыдущем разделе. Однако для образца LiTi феррита, активированного в течение 5 минут, наблюдается большее образование переходной фазы чистого литиевого феррита, что говорит о более медленном образования замещенного LiTi феррита по сравнению с LiZn ферритом при одинаковых температурно-временных режимах. Данный вывод подтверждается данными ТМ анализа, полученными при охлаждении и представленными на рисунке 4.41. В исходном образце наблюдается пик ДТГ(М) в области температуры Кюри для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Однако с

увеличением времени МА, интенсивность пика ДТГ(М) в области температуры Кюри LiTi феррита растет, указывая на большее количество синтезируемой фазы данного феррита.

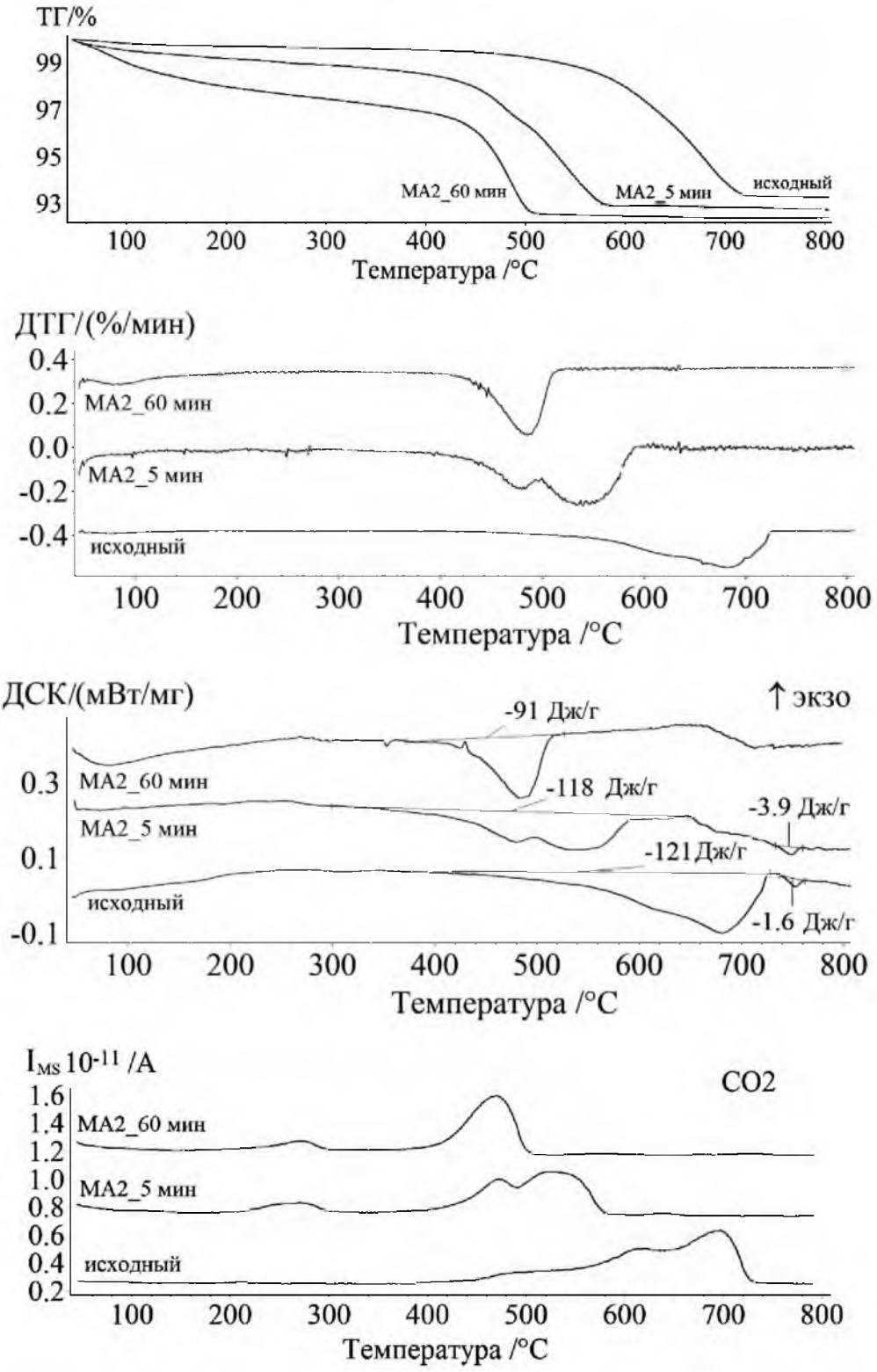



Рисунок 4.40 – ТГ/ДСК и МС анализы при нагреве ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, механоактивированной при различном времени

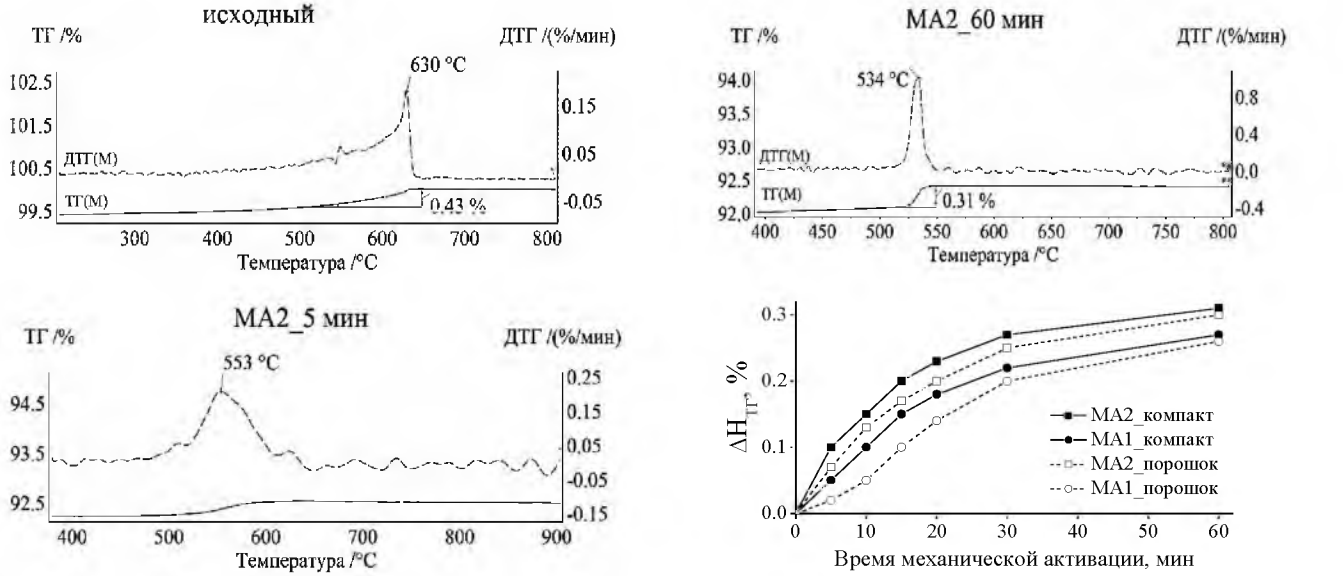



Рисунок 4.41 – ТМ анализ при охлаждении ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, механоактивированной при различном времени

Результаты термического анализа, представленные на рисунке 4.42, показали влияние фактора энергонапряженности планетарной мельницы на образование LiTi феррита, которое заключается в смещении реакции в область меньших температур (см. рисунок 4.42а) и большем образовании LiTi феррита при 60g по данным ТМ анализа (см. рисунок 4.42б).

а) б)

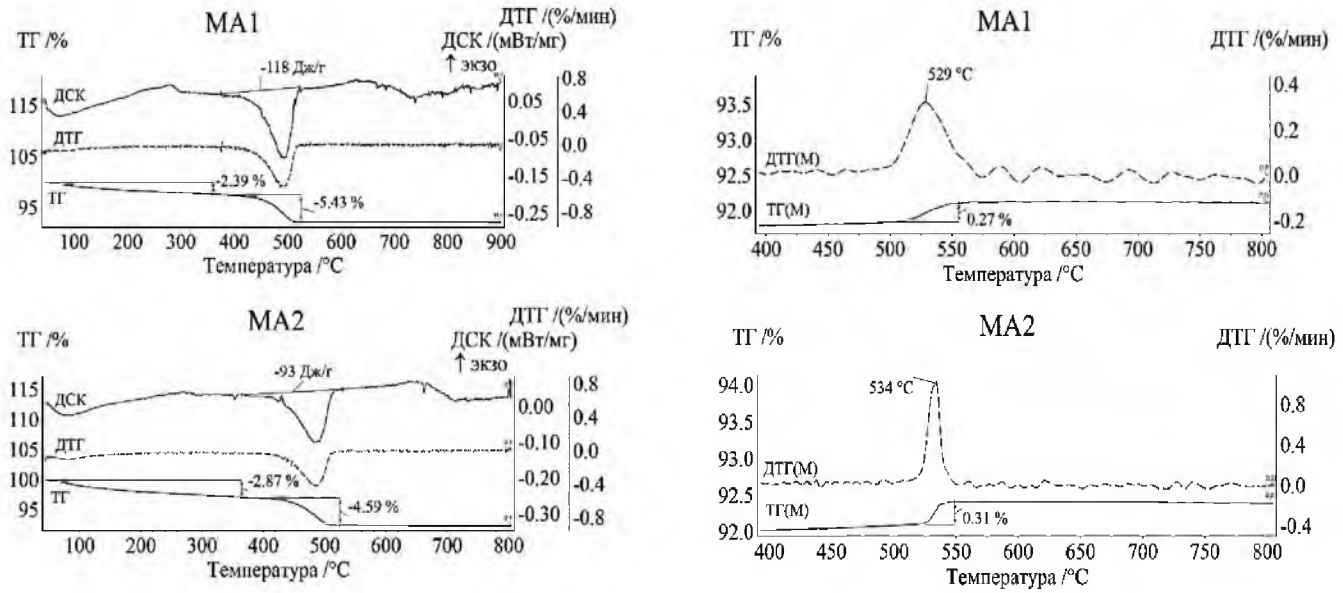



Рисунок 4.42 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТМ анализ при охлаждении (б) ферритовой смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, механоактивированной при различном факторе энергонапряженности мельницы и времени 60 минут

Результаты кинетического анализа твердофазного взаимодействия в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, выполненного с помощью ТГ измерений при различных скоростях нагрева с помощью термического анализатора, приведены на рисунках (4.43–4.45).

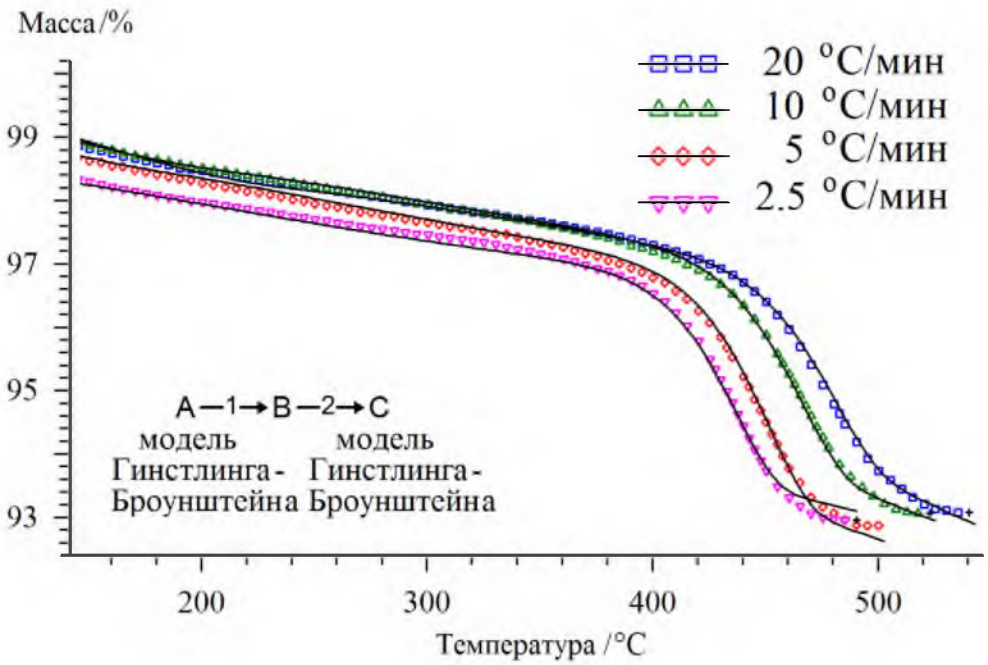



Рисунок 4.43 – Результаты моделирования ТГ кривых для механоактивированной системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$– $TiO_2$. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

а) б)

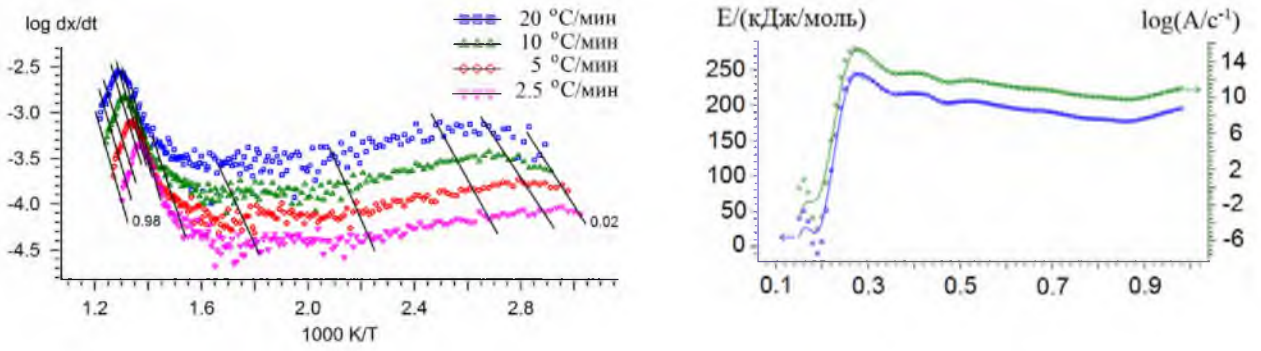



Рисунок 4.44 – Результаты кинетического анализа, полученные по модели Фридмана

Таблица 4.7 – Значения основных кинетических параметров результата моделирования с помощью нелинейной регрессии для механоактивированной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$– $TiO_2$

| log ($A_1$/c$^{-1}$) | $E_{a1}$ (кДж/моль) | log ($A_2$/c$^{-1}$) | $E_{a2}$ (кДж/моль) | Переход 1→2 стадия (α) |
|---|---|---|---|---|
| 2.1±0.6 | 62±2.6 | 13.7±0.6 | 248±4.3 | 0.2±0.01 |

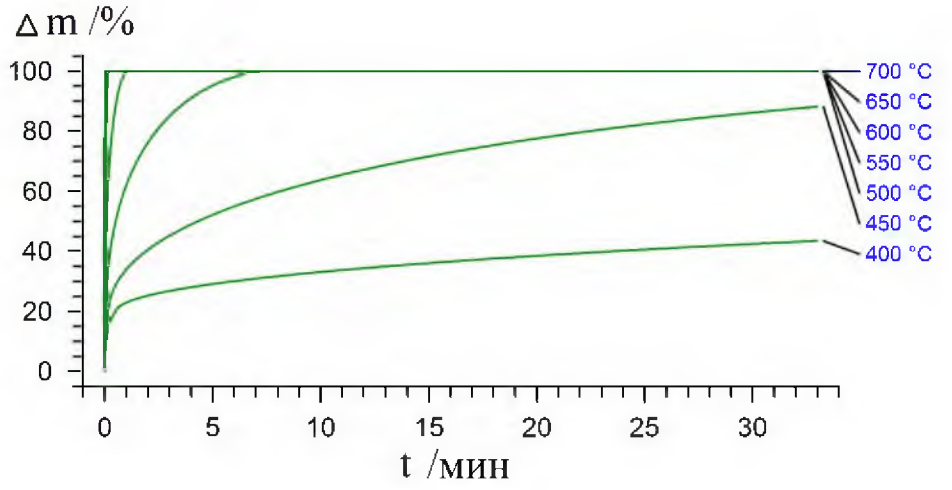



Рисунок 4.45 – Нормированное изменение веса вследствие взаимодействия реагентов от времени изотермической выдержки

Результаты анализа, приведенные в таблице 4.7, показали, что значение энергии активации на первой стадии имеет низкое значение, которое близко к $E_a$ для LiZn феррита на первой стадии (см. таблицу 4.6) и таким образом, также характеризует протекание диффузионно-контролируемой реакции. Однако область протекания реакции на первой стадии сдвигается в область меньших $\alpha$. На второй стадии $E_a$ достигает значения 248 кДж/моль, которое почти в два раза превышает значение энергии активации для LiZn феррита на второй стадии. Таким образом, можно предположить, что основная реакция (при $0.2<\alpha<1$) взаимодействия реагентов в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ более энергоёмкий процесс по сравнению с $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO системой, что свидетельствует о более медленном образовании LiTi феррита по сравнению с LiZn при одинаковых условиях.

Значения кинетических параметров использовались для дальнейшего прогнозирования синтеза LiTi феррита в изотермических условиях, результаты которого представлены на рисунке 4.45. Из сравнения рисунков 4.39 и 4.45 можно заметить, что температурно-временные режимы изотермического синтеза с целью получения литий-замещенных ферритов различны. Так для получения LiTi феррита в изотермических условиях температура и время должны быть выше по сравнению с LiZn ферритом.

На сегодняшний день, физический механизм ускорения реакции механоактивированных реагентов является предметом дискуссии. В общем, реактивность твердофазной системы может увеличиваться за счет нескольких факторов, включающих уменьшение размера частиц и образование дефектов структуры частиц во время механической активации.

Как показали исследования, механическая активация дает преимущества для синтеза многокомпонетных ферритовых систем. Поскольку при обычном твердофазном синтезе

контакты трех и более частиц различных порошков в смесях маловероятны, то реакции в таких системах протекают через промежуточные стадии, в которых принимают участие пары частиц, находящихся в контакте. Например, взаимодействие оксида железа с оксидом цинка приводит к образованию моноферрита цинка, а оксида железа с оксидом титана к формированию фаз $FeTi_2O_5$ и $FeTiO_3$.

При механической обработке, в результате пластической деформации твердых частиц, точечные контакты между реагентами превращаются в контакты вдоль поверхности, и таким образом становится возможным образование тройных контактов, как примерно показано на рисунке 4.46. Образованная таким образом система с большой поверхностью контакта между реагентами приводит к уменьшению числа промежуточных стадий, ускорению процесса синтеза и однородности конечного продукта.

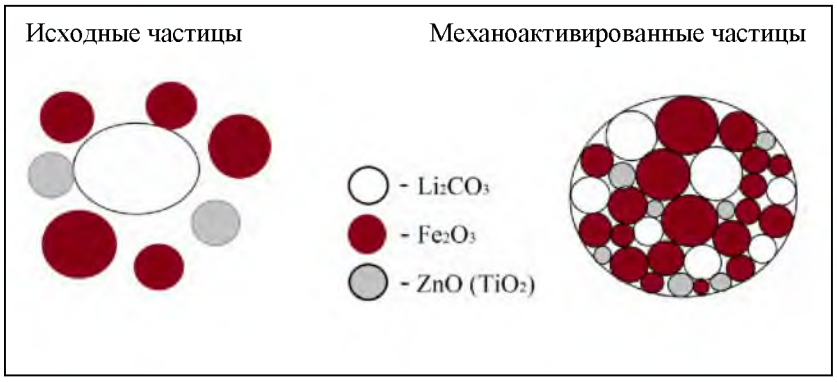



Рисунок 4.46 – Модель исходной и механоактивированной ферритовой системы

### 4.6 Выводы по главе 4

1. Изучено влияние механической активации, как отдельно порошковых реагентов $Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$, так и их смесей составов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, на их структуру и процесс образования литиевых, литий-цинковых и литий-титановых ферритов, соответственно.

2. На примере данных рентгенофазового анализа показано, что обработка в планетарной мельнице приводит к уменьшению размеров частиц исходных реагентов и увеличению величины микродеформаций. Кроме того в механоактивированных смесях РФА анализ показал наличие магнетитовой шпинельной фазы ($Fe_3O_4$), образование которой во время механической обработки подтвердилось данными термомагнитометрического анализа и измерениями намагниченности насыщения образцов [298].

3. С помощью микроструктурного анализа, полученного на сканирующем электронном микроскопе, было установлено, что при механической обработке происходит не только уменьшение размеров порошинок, но и одновременное образование агломератов плотной текстуры, которые предположительно состоят из частиц исходных реагентов, измельченных до субмикронного или даже ультрадисперсного размера. Данное предположение подтверждается результатами лазерной дифракции и анализом по методу Брунэра-Эммета-Теллера, который показал увеличение удельной поверхности порошка с увеличением времени механической обработки [298].

4. На примере данных термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии показано, что в исходных порошковых ферритовых смесях взаимодействие между реагентами происходит в высокотемпературной области (500–730) °С, включающее разложение карбоната лития через взаимодействие с оксидом железа и его плавление при ~720 °С. С увеличением времени механической обработки реакция синтеза смещается в область более низких температур, зависящая от времени механической обработки [321-324].

5. Термический анализ также показал, что отдельная механическая активация порошковых реагентов $Fe_2O_3$ или $Li_2CO_3$ не приводит к значительному сдвигу начала реакции в область меньших температур. К тому же конечная температура реакции не изменилась и лежит в области (720–730) °С. Только механическая активация общей смеси реагентов, а не его отдельных порошков, влияет на реактивность ферритовых систем, значительно уменьшая температуру начала реакции взаимодействия и тем самым увеличивая скорость образования ферритовых фаз [325].

6. Установлено, что с увеличением времени механической обработки плотность порошковых смесей, которая определялась по геометрическим размерам и взвешиванию порошков на аналитических весах, возрастает значительно в образцах, активированных до 60 минут, и затем насыпная плотность практически не изменяется. Таким образом, показано, что при использовании процедуры механической обработки порошковых смесей перед проведением синтеза можно не только повысить реактивность системы, но и исключить дополнительное компактирование образцов [325].

7. С помощью термического анализа также установлено, что реактивность ферритовых систем зависит от фактора энергонапряженности планетарной мельницы. С увеличением энергонапряженности помола с 20g до 60g конечная температура реакции взаимодействия реагентов сдвигается в область меньших температур ещё на ~ 50 °С. Термомагнитометрический анализ показал большую намагниченность образцов, активированных при 60g, вследствие образования большего количества ферритовой фазы во время нагрева в печи термоанализатора.

8. Результаты термического анализа ферритовых смесей с длительным периодом хранения показали, что эффект механической активации ферритовых порошков сохраняется в течение длительного времени, то есть реактивность твердофазной системы остается высокой [324].

9. С помощью рентгенофазового и термического анализов показано, что процесс синтеза литий-замещенных ферритов из механоактивированных смесей реагентов проходит через образование промежуточных шпинельных фаз, включая фазу чистого литиевого феррита, как и в случае синтеза ферритов из немеханоактивированных порошковых смесей. Таким образом, можно предположить, что включение процедуры предварительной механической активации реагентов в последующем ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой при синтезе, интенсифицируя процесс получения ферритов.

10. Предположено, что шаровое измельчение порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к пластической деформации твердых частиц и существенному увеличению количества тройных контактов. Это приводит к уменьшению количества промежуточных стадий и, таким образом, ускоренному образованию литий-замещенных ферритов заданного состава [298].

11. Показано, что реакция синтеза исследуемых ферритов характеризуется в основном двух-стадийным процессом, который хорошо описывается диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна на обеих стадиях. При этом происходит значительное уменьшение энергии активации процесса синтеза с (250–290) кДж/моль до (60–70) кДж/моль на первой стадии и с (364–397) кДж/моль до (117–297) кДж/моль на втором стадии в зависимости от состава ферритов [298, 303, 304, 325].

12. Таким образом, представленный в данном разделе материал позволяет сделать вывод о возможном механизме ускорения реакции образования литиевых ферритов, заключающийся в увеличении, как дефектности структуры порошка, так и плотности контакта реагирующих частиц в процессе высокоэнергетического помола в планетарной мельнице.

# Глава 5 Получение ферритовых порошков при нагреве высокоэнергетическими электронными пучками

В настоящей главе рассматриваются закономерности синтеза литиевых и литий-замещенных ферритовых порошков в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов смесей исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$. Для сравнения были проведены исследования образования данных ферритов при традиционном термическом обжиге при одинаковых температурно-временных режимах.

Состав смесей исходных реагентов соответствовал получению Li, LiZn и LiTi ферритов химической композиции $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$, $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$, $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}O_4$ ($X_{Zn,Ti}$=0.2; 0.4; 0.6). Часть исходных ферритовых порошковых смесей была предварительно механически активирована в планетарной мельнице. В экспериментах применялись образцы, как насыпной плотности, так и спрессованные под давлением 200 МПа. Температурный интервал изотермического обжига составлял (600–750) °С со временем выдержки до 120 минут. Методики Т и РТ синтеза приведены в разделах 2.3 и 2.4.

Радиационно-термический эффект интенсификации синтеза ферритовых порошков определялся по результатам анализа кинетических закономерностей образования ферритовых фаз и изменения намагниченности реакционных смесей после проведения РТ обработки. Основные методы исследования синтезированных образцов: рентгенофазовый анализ; термомагнитометрия и дифференциально-сканирующая калориметрия, проведенные при использовании предельной для термоанализатора скорости нагрева 50 °С/мин.

Для сокращения объема излагаемого материала результаты приводятся не для всех исследуемых составов, температур и времен синтеза. Однако, основные закономерности были получены для всех образцов, результаты которых во-возможности обобщены в прилагаемых рисунках и таблицах.

## 5.1 Температурные и кинетические закономерности синтеза ферритов при термическом и радиационно-термическом нагреве

### 5.1.1 Рентгенофазовый анализ

В данном разделе приведены результаты исследования синтеза ферритов состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$, $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$, для приготовления которых использовались соответственно смеси реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (5:1), $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$, смешенные обычным путем в ступке в определенных пропорциях.

Термический и радиационно-термический синтез ферритов осуществлялся путем изотермического обжига образцов в течение 120 минут. В последнем случае использовался импульсный ускоритель электронов ИЛУ-6. Время неизотермической стадии нагрева составляло от 3 до 5 минут и достигалось в экспериментах по термическому обжигу путем введения образца в предварительно разогретую до заданной температуры печь. Такая же скорость нагрева выдерживалась при нагреве образцов электронным пучком. По окончании обжига образцы охлаждались в режиме, близком к закалочному.

Полученные рентгеновские дифрактограммы для образцов после изотермического обжига в температурном интервале (600–750) °С представляют собой суперпозицию отражений от фаз исходных компонентов, а также шпинельных фаз, связанных с образованием литиевых и литий-замещенных ферритов, содержание которых зависит от температуры и времени синтеза. Например, дифрактограммы образцов Li феррита, синтезированных в течение 120 минут, показаны на рисунке 5.1.

Исследования образцов после термического синтеза Li феррита показали (рисунок 5.1), что данный феррит с упорядоченной $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазой образуется при всех режимах кроме 600 °С и 10 минут, при котором наблюдаются фазы исходных компонентов и переходной фазы $LiFeO_2$, скорость образования которой высока.

При РТ обжиге рентгеновские дифрактограммы также представляют собой суперпозицию отражений от фаз исходных компонентов и фаз литиевых ферритов. $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ для порошковой смеси в режиме при 600°С – 10 минут также не образуется, тогда как для компактированной смеси данная шпинельная фаза образуется при всех режимах. Для компактированной смеси при РТ режиме 750 °С – 120 минут наблюдается 100 вес.% содержание шпинельной фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

В таблицах 5.1 и 5.2 на основе РФА данных показана динамика образования фаз в различных образцах Li феррита при разном времени, температуре и виде нагрева.

Из сравнения приведенных данных видно, что в интервале температур (600–750) °С при радиационно-термическом обжиге степень образования литиевого феррита и соответственно расхода основного реагента выше, чем после термического обжига. Величина радиационного эффекта являются убывающей функцией температуры синтеза. Максимальный РТ эффект достигается при температуре 600 °С при всех временах синтеза и по выходу литиевого феррита составляет величину ~ 95 вес.%.

С повышением температуры обжига в Т режиме происходит увеличение параметра кристаллической решетки образующейся фазы литиевого феррита (таблица 5.3) во всем

исследованном интервале температур. В то время как при РТ синтезе параметр решетки не изменяется.

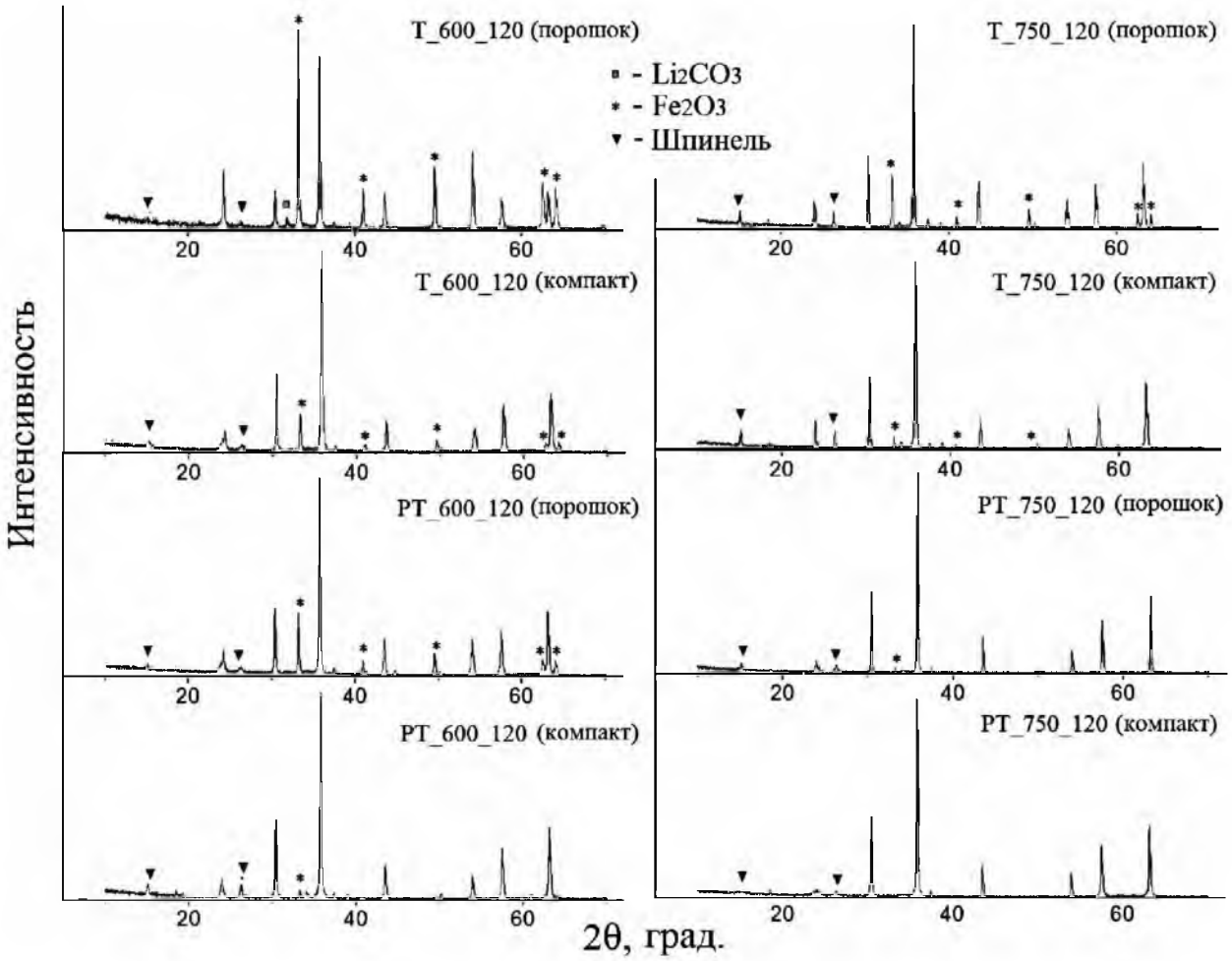



Рисунок 5.1 – Дифрактограммы образцов после Т и РТ обжигов, изготовленных из порошковой и компактированной смеси $Li_2CO_3$-$Fe_2O_3$ (шпинельная фаза $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$)

Таблица 5.1– Фазовый состав образцов насыпной плотности Li феррита после Т и РТ синтеза, вес.%

| Режим обжига | Фаза / Вид обжига | $LiFeO_2$ | $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | $Fe_2O_3$ | $Li_2CO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 600°С-10 мин | Т | 4.1 | - | 87.4 | 8.5 |
| | РТ | 27.0 | - | 73.0 | - |
| 600°С-120 мин | Т | 7.8 | 21.8 | 65.0 | 5.4 |
| | РТ | 4.7 | 64.9 | 30.4 | - |
| 750°С-10 мин | Т | - | 49.8 | 50.2 | - |
| | РТ | - | 84.2 | 15.8 | - |
| 750°С-120 мин | Т | - | 75.6 | 24.4 | - |
| | РТ | - | 96.9 | 3.1 | - |

Таблица 5.2 – Фазовый состав образцов-компактов Li феррита после Т и РТ синтеза, вес.%

| Режим обжига | Фаза / Вид обжига | $LiFeO_2$ | $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | $Fe_2O_3$ | $Li_2CO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 600°С-10 мин | Т | 15.9 | - | 75.6 | 8.5 |
| | РТ | 5.6 | 69.2 | 25.2 | - |
| 600°С-120 мин | Т | - | 79.5 | 20.5 | - |
| | РТ | - | 95.3 | 4.7 | - |
| 750°С-10 мин | Т | - | 84.0 | 16.0 | - |
| | РТ | - | 94.7 | 5.3 | - |
| 750°С-120 мин | Т | - | 96.1 | 3.9 | - |
| | РТ | - | 100.0 | - | - |

Таблица 5.3 – Зависимость параметра кристаллической решётки фазы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ от температуры синтеза, Å

| Температура синтеза, °С | | 600 | 700 | 750 |
|---|---|---|---|---|
| Режим обжига | Т | 8.333 | 8.334 | 8.335 |
| | РТ | 8.332 | 8.332 | 8.332 |

Так как увеличение параметра решетки при нагреве обычно связано с процессами восстановления феррита, увеличивая при этом концентрацию ионов $Fe^{+2}$, таким образом можно заключить, что нагрев электронами тормозит данный процесс в исследуемом интервале температур.

При рентгенофазовом анализе возникает трудность выделения отражений от фаз со структурой кристаллической решетки типа NaCl из общего набора рефлексов шпинельной фазы. Поэтому, особое внимание требует определение переходной фазы литиевого феррита $LiFeO_2$, параметр решетки которого в два раза меньше, чем параметр шпинельной фазы. Все линии такой фазы практически совпадают с линиями шпинели и не всегда с помощью программы полнопрофильного анализа можно достоверно их выделить. В связи с этим, была проведена оценка интенсивностей двух линий, одна из которых не совпадает с линией фазы со структурой типа NaCl, а другая – совпадает. В данном подходе учитывался тот факт, что у шпинели ряд линий с нечетными индексами не накладывается на линии фаз типа NaCl. В нашей работе в качестве таких линий принимались отражения (400) и (220).

Следует также учитывать, что отражения $J_{400}$ и $J_{220}$ имеют различные структурные амплитуды. В частности, в отражении $J_{220}$ участвуют только тетраэдрические катионы, тогда, как в отражении $J_{400}$ – катионы обеих подрешеток. Поэтому, отношение $J_{400}/J_{220}$ очень чувствительно не только к наличию фаз типа NaCl, но и к катионному распределению. В связи с

этим, сопоставление данных полнопрофильного анализа с указанным соотношением отражений позволяет учитывать изменения в катионном распределении шпинели.

Если предположить, что катионное распределение в литиевом феррите $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ не зависит от температуры синтеза, то отношение концентрации фазы $LiFeO_2$, определяемой по полнопрофильному анализу дифрактограмм, к соотношению интенсивностей отражений $J_{400}/J_{220}$ также не должно зависеть от температуры синтеза, поскольку это отношение приблизительно равно соотношению заселенностей катионных подрешеток шпинели. На рисунке 5.2 построены температурные зависимости концентрации фазы $LiFeO_2$, нормированные на соотношение интенсивностей рефлексов $J_{400}/J_{220}$.

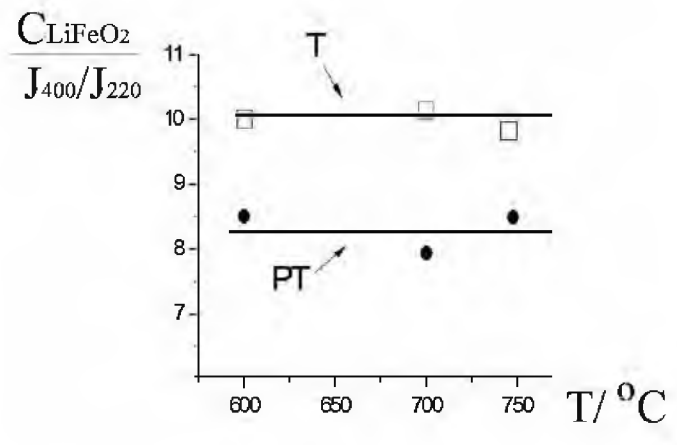



Рисунок 5.2 – Температурные зависимости отношения концентрации фазы $LiFeO_2$ к соотношению рефлексов $J_{400}/J_{220}$ по РФА данным

Видно, что вплоть до температуры 750 °С нормированная концентрация данной фазы находится на постоянном уровне при обоих способах обжига. Следовательно, в диапазоне температур обжига (600–750) °С катионное распределение в синтезированном феррите $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ не изменяется. Различие в постоянном уровне соотношений обусловлено меньшим содержанием фазы $LiFeO_2$ в смеси после РТ обжига.

РФА анализ синтезированных образцов литий-замещенных ферритов (рисунки 5.3–5.6) показал наличие в них как остаточного содержания исходных реагентов, так и фаз литиевых ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $LiFeO_2$), литий-цинковых и литий-титановых ферритов.

Определение по РФА данным литий-замещенных ферритовых фаз $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ и $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ имеет большую погрешность, ввиду близких значений параметров решетки (рисунок 2.10). Поэтому, в случае анализа LiZn и LiTi ферритов, регистрировалось общее содержание шпинельных фаз, которые могли образоваться во время синтеза.

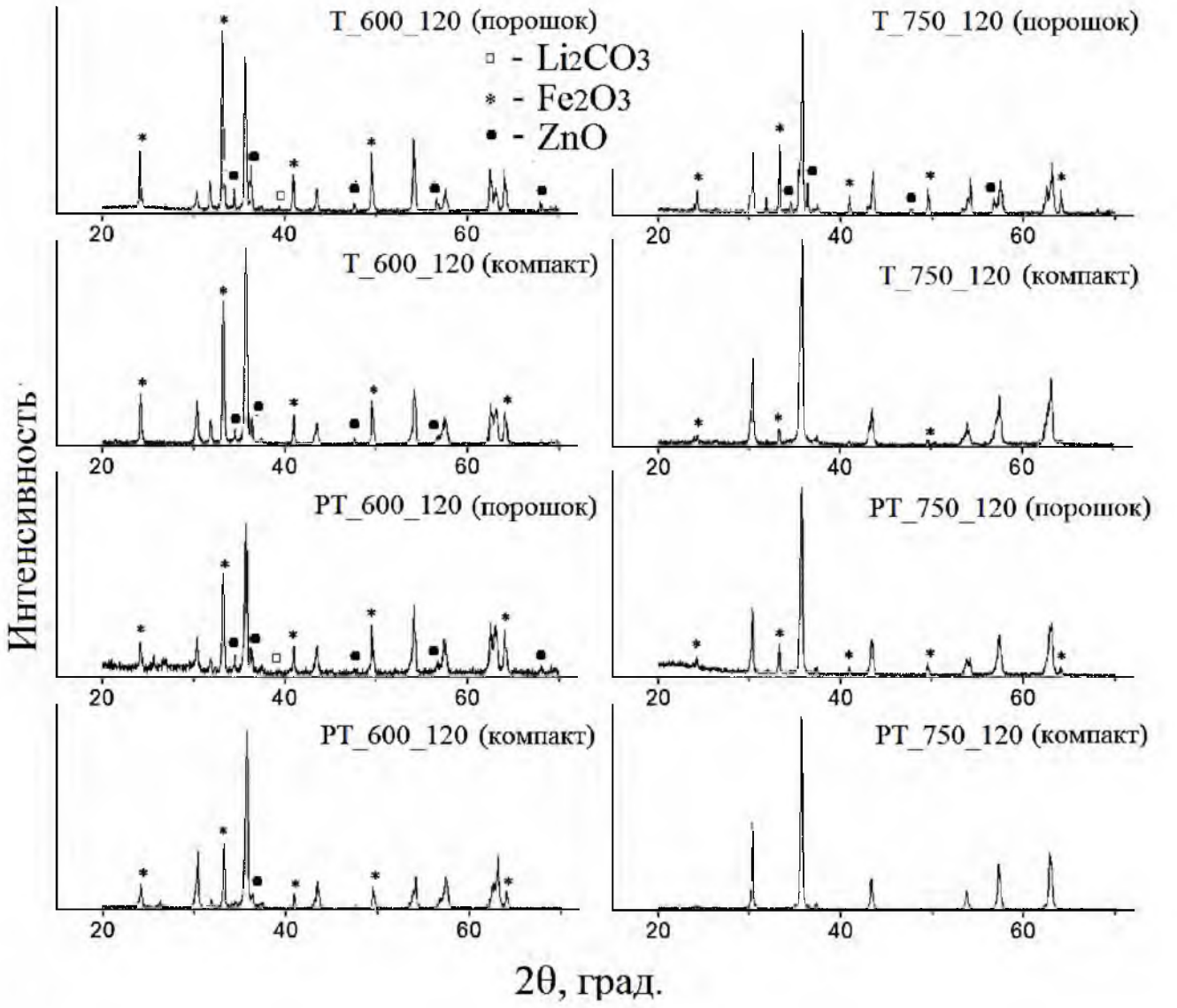



Рисунок 5.3 – Дифрактограммы образцов после Т и РТ обжигов, изготовленных из порошковой и компактированной смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$-ZnO

В целом результаты показали, что независимо от вида обжига (Т или РТ) скорость реакции образования ферритов выше в компактированных образцах, что проявляется в более быстром преобразовании исходных реагентов в шпинельную фазу (рисунки 5.3 и 5.4). Особенно хорошо это можно наблюдать, сопоставив близко расположенные наиболее сильные отражения оксида железа (2θ=33.2°) и литиевой шпинели (2θ=35.5°). Таким образом, результаты, приведенные в таблицах, подтверждают полученные результаты по неизотермическому синтезу (см. глава 3), показывающие ускоренное образование шпинельных фаз в компактированных образцах, полученных на основе немеханоактивированных смесей.

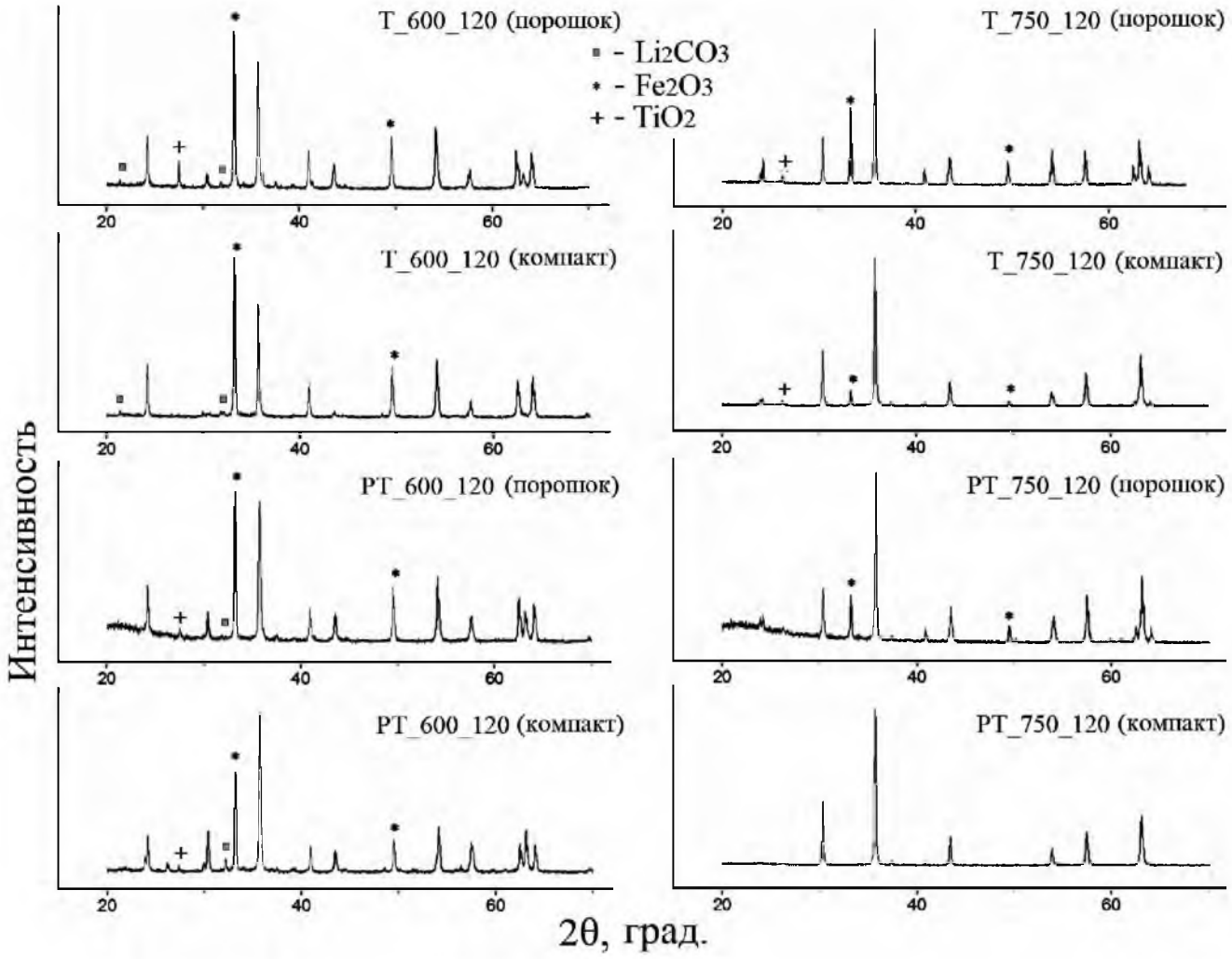



Рисунок 5.4 – Дифрактограммы образцов после Т и РТ обжигов, изготовленных из порошковой и компактированной смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$-$TiO_2$

Также результаты показали, увеличение содержания литиевых и литий-замещенных ферритов с увеличением температуры и времени изотермической выдержки, как при термическом, так и при радиационно-термическом нагреве (рисунки 5.5 и 5.6). Однако, скорость образования шпинельных фаз при РТ нагреве существенно выше.

Наблюдаемые закономерности синтеза LiZn и LiTi ферритов в общем схожи: расход реагентов и образование шпинельной фазы увеличиваются с температурой и временем синтеза, с переходом на РТ нагрев и использованием компактированных образцов. Однако сравнение результатов показало более низкое образование шпинельной фазы в LiTi феррите по сравнению с LiZn ферритом, синтезированных при одинаковых температурно-временных режимах.

По результатам РФА можно заключить, что в интервале температур (600–750) °С формирование шпинельных фаз литий-замещенных ферритов при РТ обжиге проходит со значительно более высокой скоростью, чем при традиционном термическом обжиге.

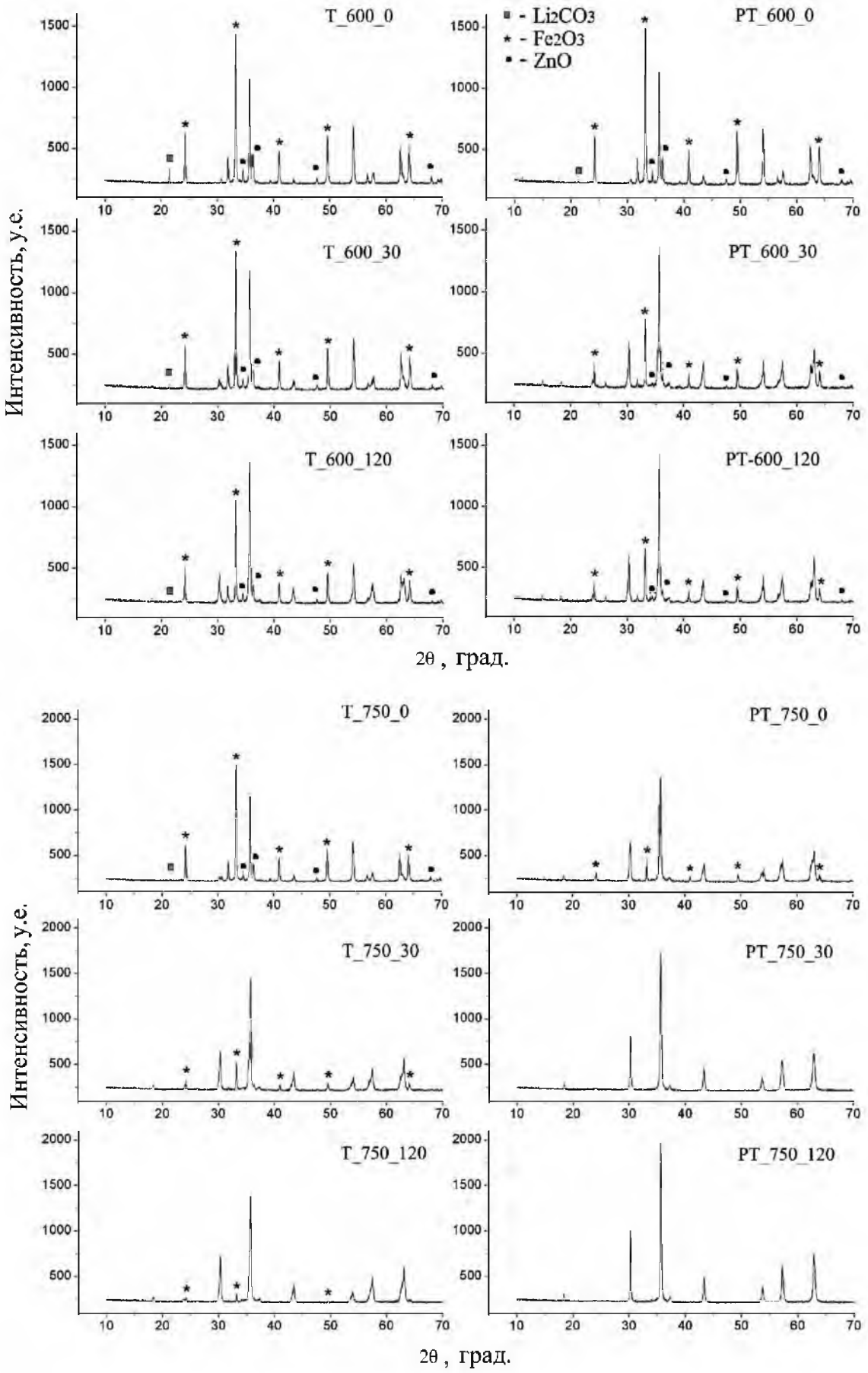



Рисунок 5.5 – Дифрактограммы образцов $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x$=0.2) после Т и РТ обжигов, изготовленных из компактированной смеси $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$-ZnO

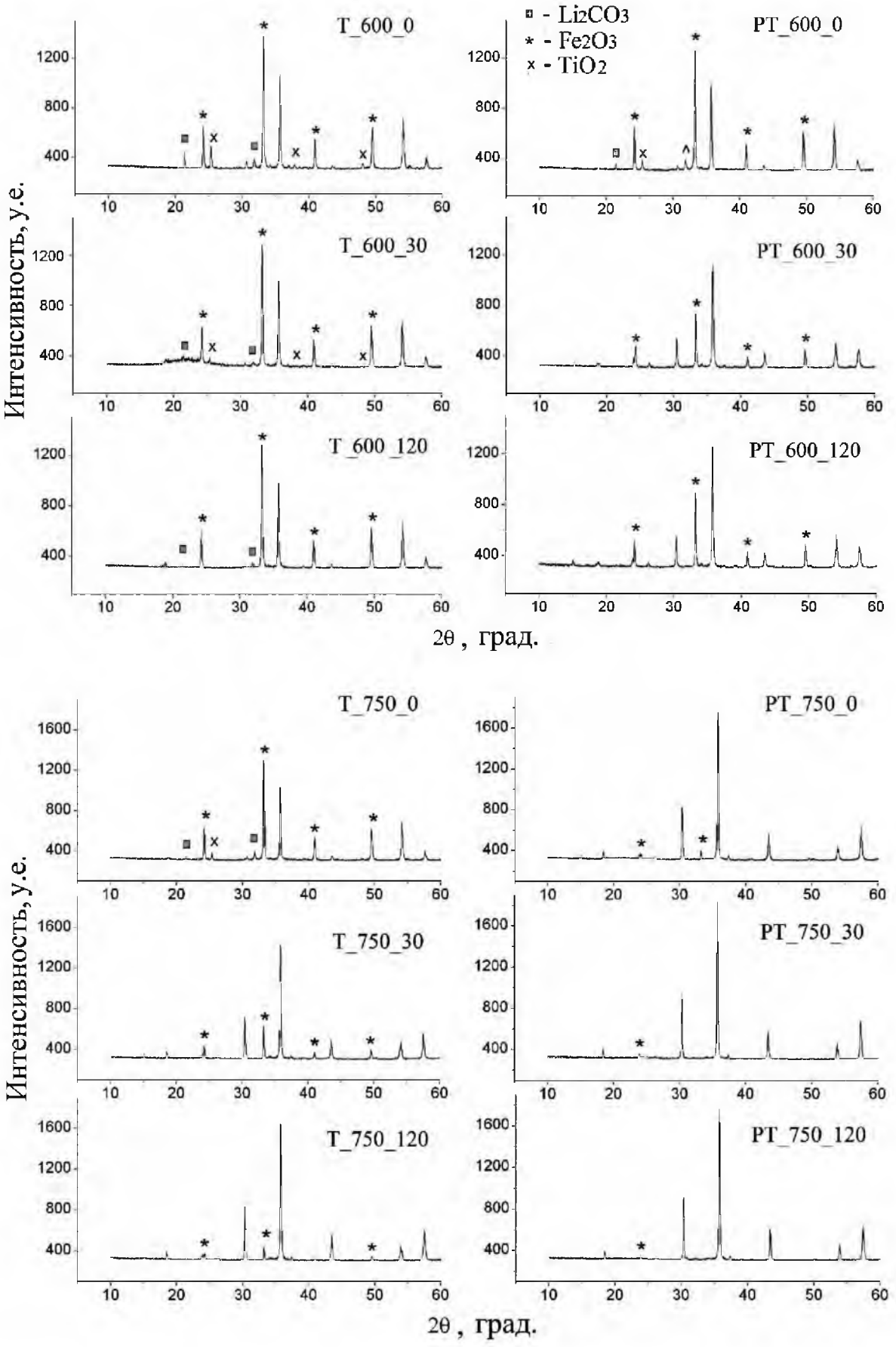



Рисунок 5.6 – Дифрактограммы образцов $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x$=0.2) после Т и РТ обжигов, изготовленных из компактированной смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$

При температуре 600 °С РТ синтез приводит к более высоким концентрациям фаз чистого и слаболегированного литиевого феррита, а также к образованию фаз, близких по составу к моноферритам цинка или титана. При 750 °С в условиях РТ нагрева происходит интенсивное образование фаз литий-замещенных ферритов. И для таких образцов при РТ режиме 750 °С – 120 минут РФА анализ показывает 100 вес.% содержание шпинельной фазы.

Аналогичные результаты были получены для образцов других составов, где $x_{Zn,Ti}$ =0.4 и 0.6, а также при температуре обжига 700 °С. Таким образом, эффект ускоренного образования феррошпинелей при РТ нагреве наблюдается при различных уровнях замещения литиевых ферритов цинком или титаном.

### 5.1.2 Термомагнитометрический анализ

Как отмечалось в предыдущих разделах, информативным методом, позволяющим оценить формирование магнитных фаз, является термомагнитометрический метод. Для литиевого феррита ТМ анализ в комплексе с ДСК измерениями, совмещенными в едином эксперименте, позволяют проследить содержание магнитной фазы в синтезированных образцах по эндотермическому ДСК пику в области температуры ~ 750 °С, соответствующей $\alpha \rightarrow \beta$ переходу в фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, а также по высоте скачка на ТГ кривой и положению пика ДТГ кривой в области температуры Кюри данного феррита при ~630 °С. Для литий-замещенных ферритов содержание магнитной фазы можно определить только по температуре Кюри, которая равна ~ 494 °С для LiZn и ~ 534 °С для LiTi ферритов.

Результаты термического анализа для образцов, синтезированных в течение 120 минут, приведены на рисунках (5.7–5.9).

При невысокой температуре синтеза 600 °С в порошковых образцах наблюдается дальнейшее протекание реакции взаимодействия между реагентами с выделением $CO_2$, что видно из уменьшения веса на ТГ кривой (образец T_600_120 мин, порошок). Практически во всех остальных образцах наблюдается наличие фазы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с температурой Кюри ~ 630 °С. Подтверждением этому служит наблюдаемый ДСК пик при 750 °С.

В целом, несмотря на то, что термический анализ является дополнительным нагревом уже синтезированных образцов (15 минут при скорости 50 °С/мин), результат подтвердил вышеприведенные данные РФА о существенной разнице скорости образования феррита в образцах различной плотности. Так площадь ДСК пика и высота аппаратного скачка на ТГ кривой для литиевого феррита (рисунок 5.7) выше в компактированных образцах по сравнению с порошковыми, синтезированными при одинаково температурно-временных режимах. Такая же закономерность наблюдается при переходе с термического на РТ способ нагрева.

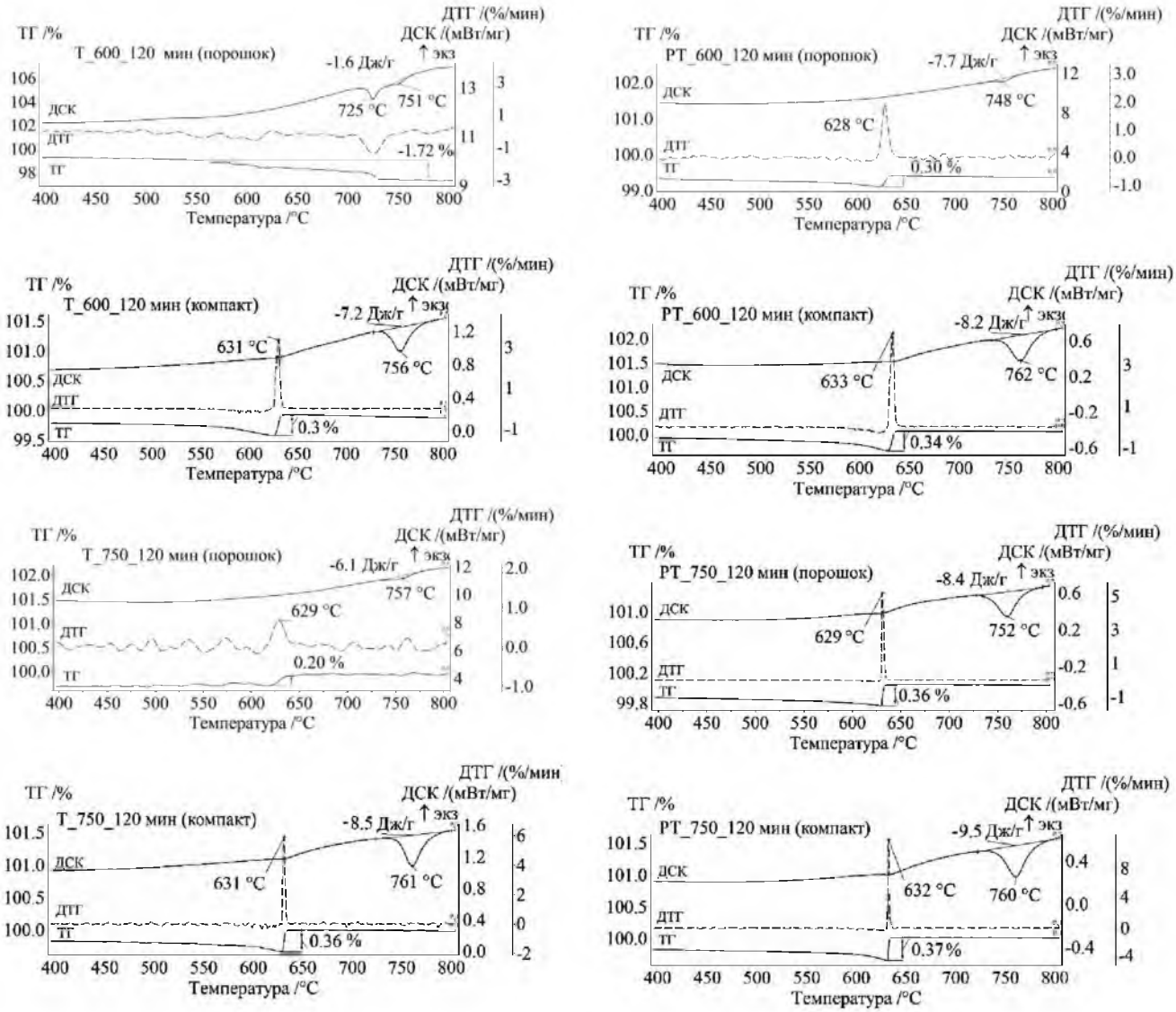



Рисунок 5.7 – ТГ(М) /ДСК анализ при нагреве образцов литиевого феррита, синтезированных из порошка насыпной плотности и прессовки

В случае синтеза LiZn ферритов (рисунок 5.8) при температуре синтеза 600 °C, содержание литиевой ферритовой фазы в образцах только растет независимо от типа образца или вида нагрева. С повышением температуры синтеза до 750 °C содержание Li феррита уменьшается, а содержание литий-замещенных цинком фаз увеличивается. И это увеличение сильнее в компактированных образцах. Сравнивая контрольный образец с образцом, синтезируемом при режиме 750 °C – 120 минут можно заметить наличие в нем нескольких шпинельных фаз, включая фазу феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и широкий набор фаз литий-замещенного феррита $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ с температурами Кюри, близкими к заданному составу.

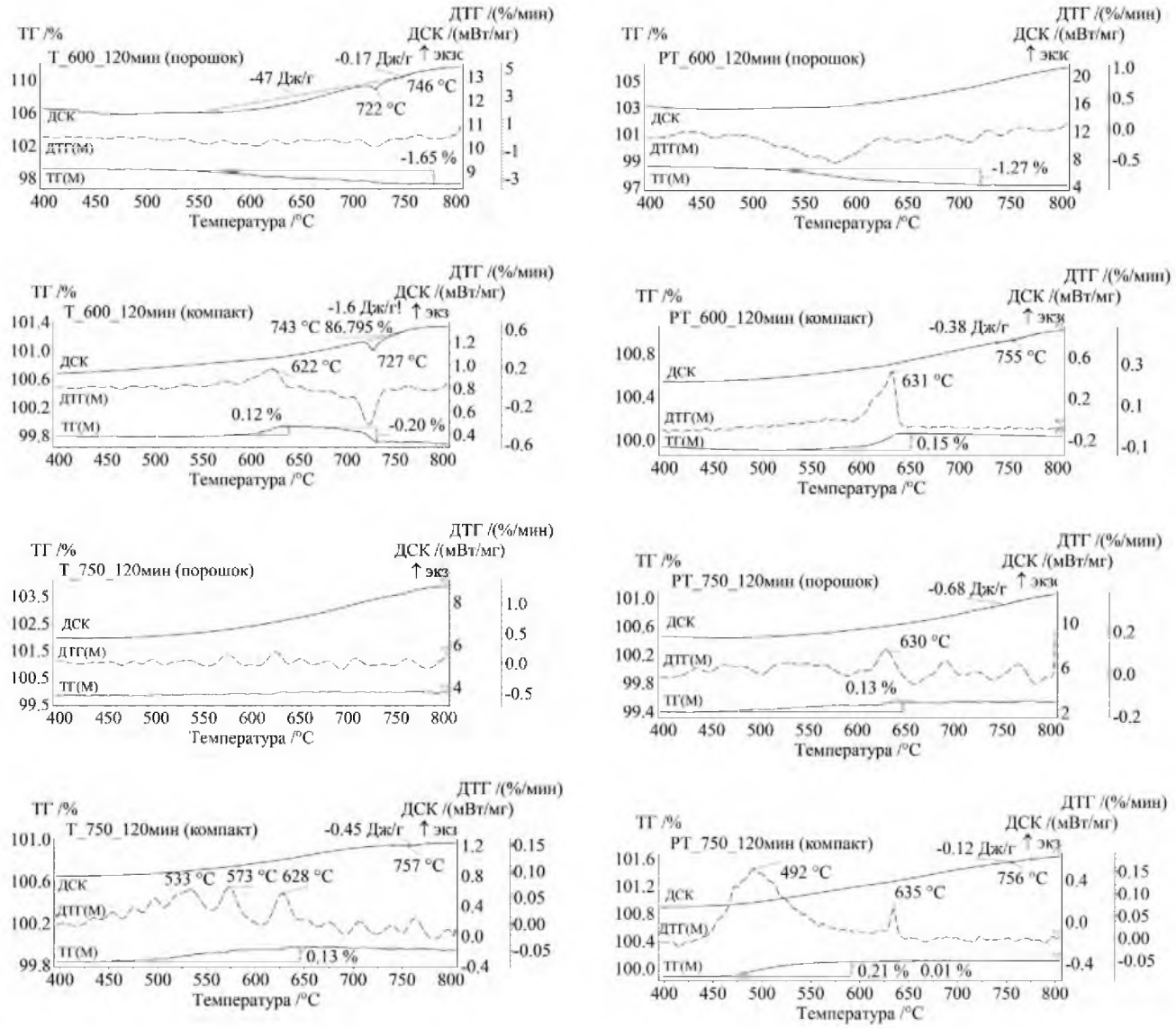



Рисунок 5.8 – ТГ(М)/ДСК анализ при нагреве образцов LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x$=0.2), синтезированных из порошка насыпной плотности и прессовки

Независимо от режимов и вида обжига, во время синтеза порошковых образцов LiTi ферритов (рисунок 5.9) также происходит образование переходной фазы Li феррита, и тем интенсивнее, чем больше температура и время обжига. Однако, в компактированных образцах только при 750 °C при больших временах синтеза наблюдается уменьшение Li феррита с образованием литий-титановых фаз с более низкой намагниченностью.

Таким образом, исследования влияния плотности смеси порошковых реагентов на скорость Т и РТ синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов при изотермическом обжиге показали, что в компактированных образцах образование ферритовых фаз происходит значительно быстрее. Однако, в этом случае только литиевый феррит с высокой концентрацией можно получить при использовании РТ синтеза, а также температуры и времени 750 °C и 120

минут соответственно. Применение рассматриваемых режимов синтеза не позволяют получить гомогенные по фазовому составу LiZn и LiTi ферриты заданного состава.

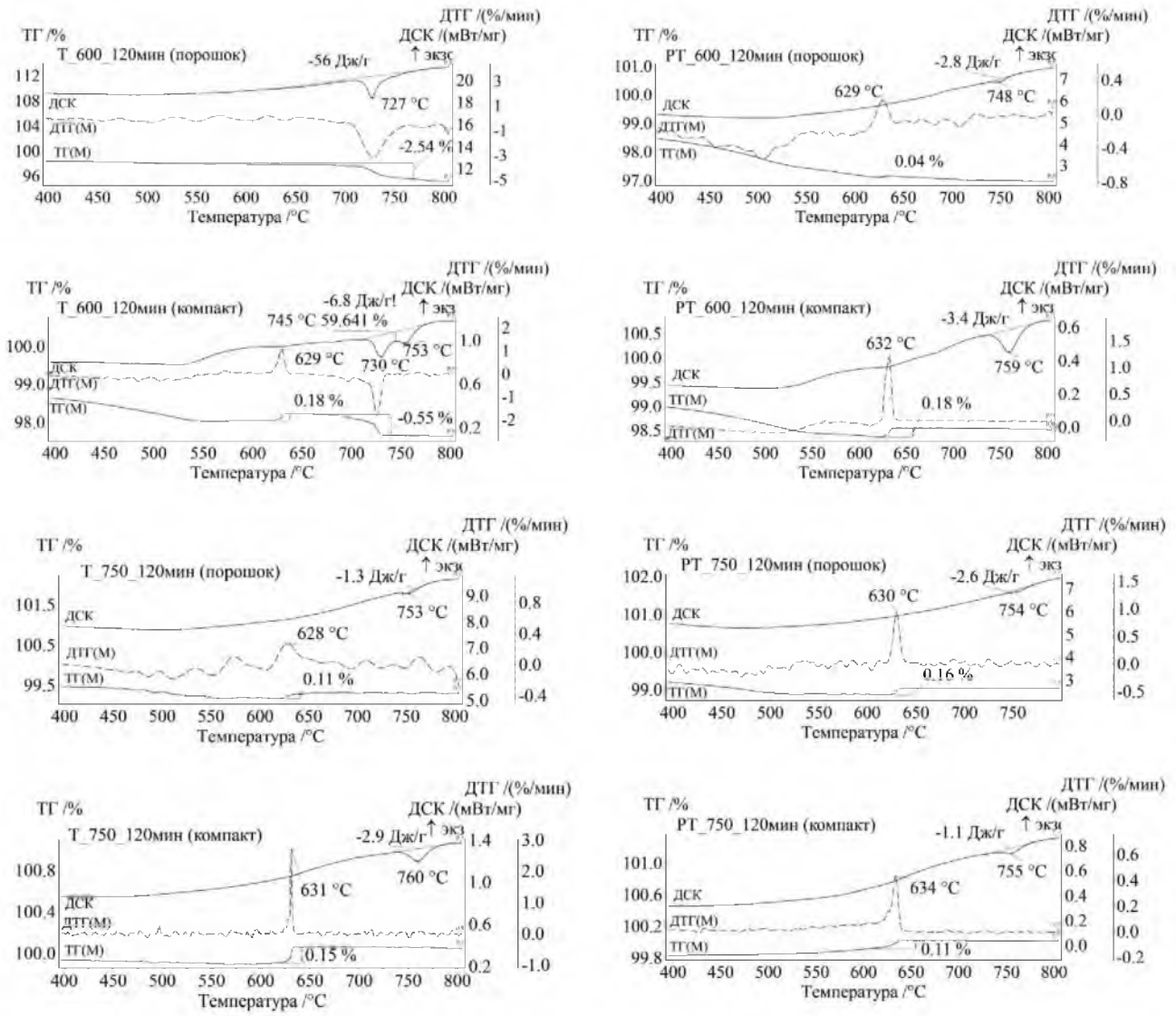



Рисунок 5.9 – ТГ(М)/ДСК анализ при нагреве образцов LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x$=0.2), синтезированных из порошка насыпной плотности и прессовки

### 5.1.3 Кинетические зависимости степени накопления шпинельных фаз и степени превращения исходных оксидов при термическом и радиационно-термическом нагреве

В настоящем разделе решается задача выявления радиационно-термического эффекта интенсификации твердофазного синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов. На основе анализа кинетических закономерностей образования ферритов рассматривается вероятный механизм интенсификации синтеза при радиационно-термическом нагреве.

На рисунках (5.10–5.12) показаны зависимости концентрации образующихся шпинельных фаз и расхода основного реагента $Fe_2O_3$ в синтезированных образцах при температурах синтеза 600, 700 и 750 °С. Данные получены по результатам РФА анализа.

Кривые накопления ферритовой фазы при синтезе имеют одинаковый вид для всех ферритообразующих систем. При невысокой температуре синтеза 600 °С в Т режиме концентрация ферритовой фазы растет с увеличением времени синтеза медленно. Тогда как при более высоких температурах синтеза и при переходе на РТ режим накопление имеет вид кривых с насыщением.

Наблюдаемые *S*–образные формы кривых зависимостей концентрации от времени указывают на сложный характер явлений в ходе реакции и в нашем случае, скорее всего, связаны с образованием промежуточных продуктов реакции, прежде всего с незамещенными фазами чистых литиевых ферритов. При протекании реакции накопление промежуточного продукта происходит таким образом, что его концентрация вначале увеличивается медленно, затем все быстрее, а после точки перегиба замедляется. Теоретически время, отвечающее точке перегиба на концентрационной зависимости равно времени достижения максимальной концентрации промежуточного вещества. Данное предположение подтверждается экспериментальными результатами, показывающими динамику изменения образования промежуточных шпинельных фаз при синтезе ферритов.

Из результатов, изложенных в предыдущих главах, следует, что при температуре 600 °С реакция синтеза характеризуется чисто твердофазным взаимодействием реагентов, включая начальный этап протекания реакции. Такое взаимодействие лимитируется диффузией частиц, и, поэтому, является достаточно замедленным.

При более высоких температурах 700 и 750 °С данный период смещается на неизотермический участок разогрева смеси. Из рисунков (5.11–5.12) видно, что основной расход реагента осуществляется на быстрой начальной стадии синтеза в течение ~ 40 минут, включая неизотермический разогрев смеси в течение нескольких минут. Именно на этой стадии синтеза сильнее всего проявляется радиационный эффект интенсификации процесса ферритоообразования, характерный для всех исследуемых в работе ферритовых систем.

Сравнивая представленные ниже рисунки можно заметить меньшее количество образовавшейся шпинельной фазы в литий-замещенных ферритах по сравнению с чистым литиевым ферритов при одинаковых температурно-временных режимах синтеза. Причем, данная закономерность наблюдается и при переходе от LiZn к LiTi ферриту.

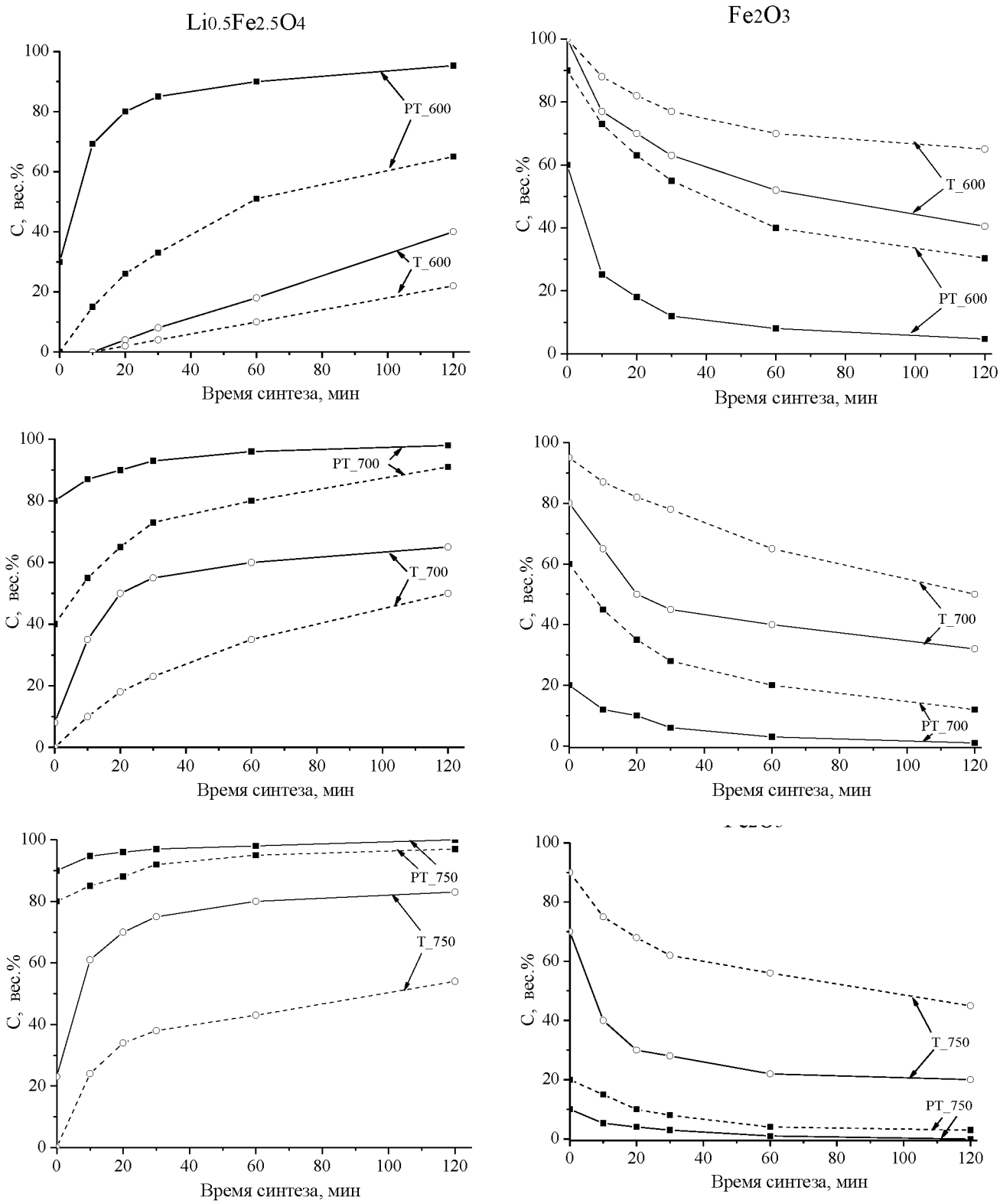



Рисунок 5.10 – Кинетические зависимости накопления литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (а) и расхода основного реагента $Fe_2O_3$ (б) при разной температуре синтеза Li феррита: линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

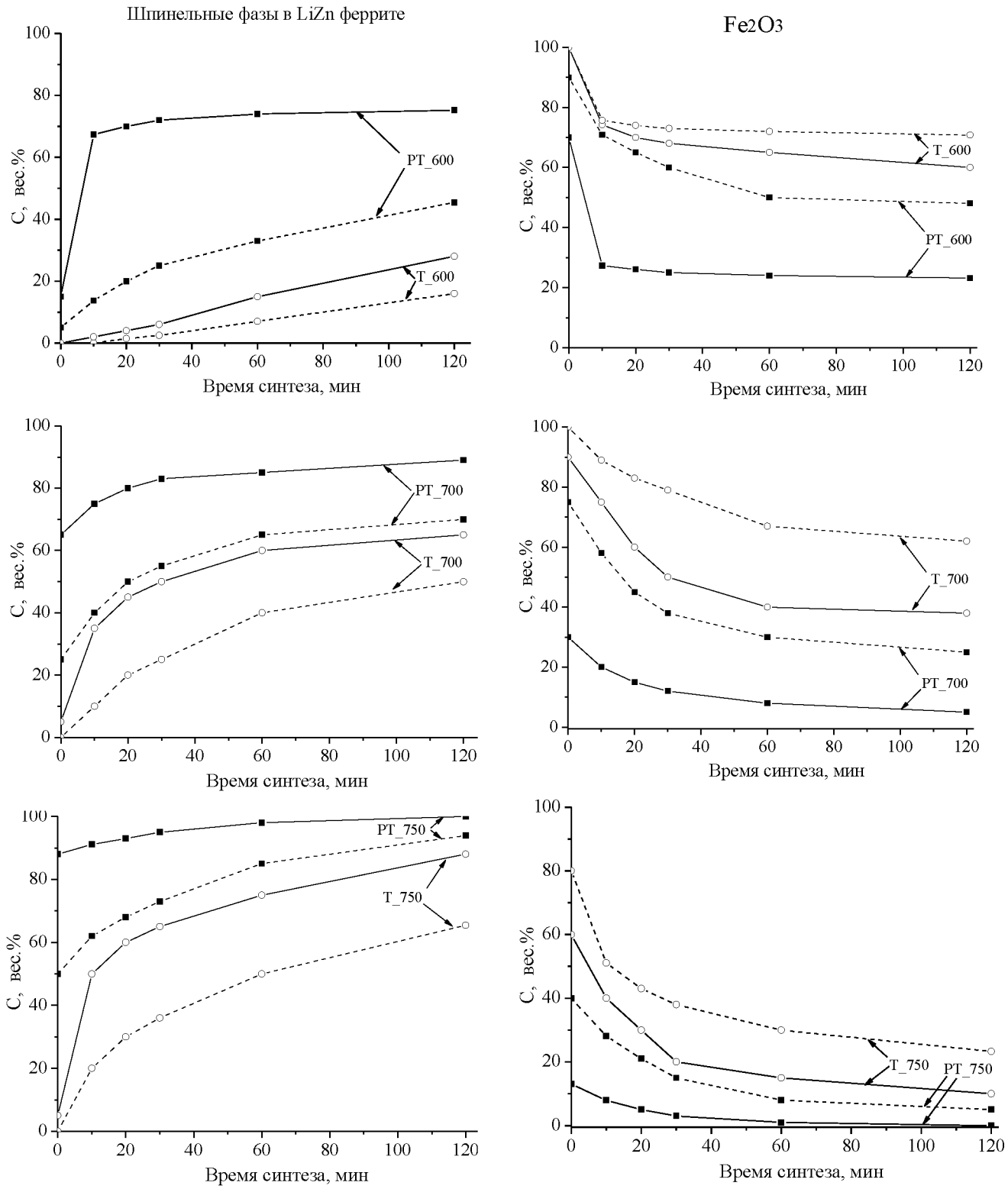



Рисунок 5.11 – Кинетические зависимости накопления шпинельной фазы (а) и расхода $Fe_2O_3$ (б) при разной температуре синтеза LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x$=0.2): линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

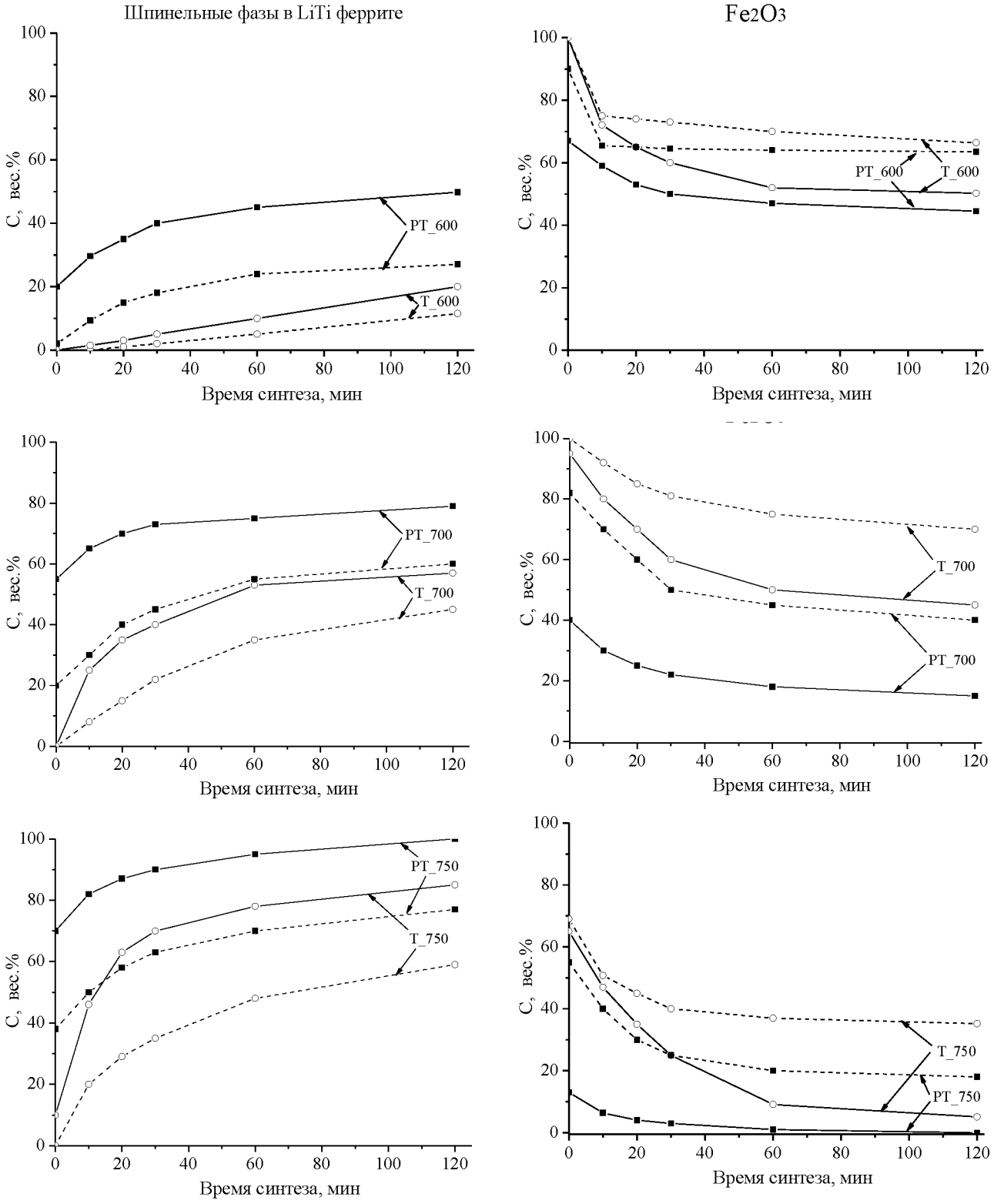



Рисунок 5.12 – Кинетические зависимости накопления шпинельной фазы (а) и расхода $Fe_2O_3$ (б) при разной температуре синтеза LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x$=0.2): линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

Как видно из представленных выше результатов термического анализа (рисунок 5.8) обжиг LiZn ферритовой системы в Т режиме при температурах (600–700) °С приводит, в основном, к образованию чистого литиевого феррита. Поэтому, концентрационные зависимости для Li и LiZn ферритовых систем имеют схожий вид (рисунки 5.10 и 5.11).

Если учесть, что при разогреве смеси $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (1:5) высокоэнергетическим электронным пучком резко возрастает начальная скорость образования литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (рисунок 5.8), то начальную стадию РТ синтеза LiZn ферритов можно связать с образованием чистых и слаболегированных цинком фаз литиевого феррита. На более поздних стадиях синтеза происходит дальнейшее обогащение фаз литиевого феррита цинком, а также реакции между первоначально образованными фазами. В результате, формируются наблюдаемые твердые растворы шпинельных ферритов, что подтверждается термическим анализом (рисунок 5.8, образец РТ_750_120 мин прессовка).

Более медленный расход реагента $Fe_2O_3$ при получении LiTi ферритов свидетельствует о высокой эффективности формирования шпинельных форм титанатов лития. Так, согласно фазовой диаграмме в системе $Li_2O$–$TiO_2$ устойчив ряд LiTi шпинельных соединений. Например, обжиг при 900 °С смеси $Li_2CO_3$–$TiO_2$ при соотношениях (1:1), (2:5) или (1:3) приводит к образованию $Li_2TiO_3$ и $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_4Ti_5O_{12}$; $Li_4Ti_5O_{12}$ и $TiO_2$ соответственно [225, 226]. По-видимому, этот процесс доминирует на начальных стадиях ферритообразования в системе $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$. В этом заключается принципиальное отличие от системы $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, где $Li_2CO_3$ первоначально эффективно взаимодействует, в основном, с $Fe_2O_3$, а не с ZnO.

Большое разнообразие шпинельных соединений, образование которых возможно при синтезе литий-замещенных ферритов, делает практически невозможным корректный РФА анализ шпинельного состава реакционных смесей. Поэтому, кинетический анализ образования ферритов более разумно проводить по концентрационным зависимостям расхода оксида железа.

В общем случае, кинетические закономерности расхода реагентов наглядно демонстрируют радиационный эффект интенсификации ферритообразования во всех исследуемых системах. Однако, с повышением температуры синтеза величина РТ эффекта уменьшается, особенно это заметно на завершающих стадиях обжига при времени 120 минут.

### 5.1.4 Кинетический анализ синтеза ферритов

Приведенные в предыдущем разделе работы кинетические зависимости накопления шпинельных фаз при синтезе ферритов не могут быть аппроксимированы в рамках существующих моделей твердофазных реакций, поскольку исходные реагенты могут одновременно участвовать в нескольких реакциях фазообразования. Однако, с позиций формально-кинетического анализа по данным зависимостям можно осуществить количественную оценку величины радиационного эффекта на начальной стадии реакции синтеза.

Как известно, при проведении изотермических экспериментов определить общее время протекания реакции достаточно сложно из-за наличия неизотермической начальной стадии процесса синтеза, который более подробно рассмотрен в главе 3 при проведении кинетического анализа. Поэтому, для получения корректных кинетических параметров обработка экспериментальных данных была проведена с помощью предложенного в работе [220] выражения:

$$\alpha_i = \alpha_0 + \frac{\tau_i}{(a \cdot \tau_i + b)} \tag{5.1}$$

где $\alpha_i$ – степень превращения; $\tau_i$ – продолжительность процесса; $a$ и $b$ – постоянные коэффициенты. Из соотношения (5.1) следует, что в начальной точке изотермического режима ($\tau = 0$) $\alpha_i = \alpha_0$.

Экспериментальные данные, где $\alpha_0 > 0$ относятся к кинетическим системам с нестационарным начальным поведением. Для обработки таких массивов экспериментальных данных вводится поправка на неизотермичность процесса $\tau_0$ в длительность синтеза так, что общее приведенное время обжига:

$$\tau_i^* = \tau_i + \tau_0 \tag{5.2}$$

Введение данной поправки позволяет описывать полученные результаты более простым уравнением, в котором начальный нестационарный участок отсутствует:

$$\alpha_i = \frac{\tau_i^*}{(a_1 \cdot \tau_i^* + b_1)} \tag{5.3}$$

где $a_1$ и $b_1$ – постоянные коэффициенты, которые связаны с коэффициентами $a$ и $b$ соотношениями:

$$a_1 = \frac{a}{(1 + a \cdot \alpha_0)} \qquad b_1 = \frac{b}{(1 + a \cdot \alpha_0)^2} \tag{5.4}$$

Из формулы (5.3) видно, что параметр $a_1$ характеризует уровень насыщения кинетических кривых, то есть при $\tau^* \to \infty$, $\alpha(\infty) = 1/a_1$. Теоретически при длительных временах обжига коэффициент $a_1$ всегда должен равняться 1. Однако из-за недостаточной длительности эксперимента, в реальных условиях параметр $a_1$ достигает этого значения только при

повышенных температурах обжига, когда наблюдается высокий уровень насыщения кинетических кривых. В остальных случаях данный параметр характеризует, по-видимому, скорость накопления продукта твердофазной реакции на медленной стадии кинетической кривой и обусловлен интерполяционными возможностями аппроксимирующей программы. Дифференцированием формулы (5.3) легко показать, что коэффициент $b_1$ обратно пропорционален начальной скорости расхода реагента, то есть $(\partial\alpha/\partial\tau^*)_{\tau\to 0}=1/b_1=k$.

На рисунках (5.13–5.15) приведен результат кинетического анализа зависимостей образования шпинельных фаз при синтезе литиевых и литий-замещенных ферритов. Оказалось, что практически все кинетические зависимости хорошо описываются уравнением (5.3). Аппроксимация данных экспериментальных зависимостей позволила установить значения начальных скоростей формирования шпинельных фаз, а также поправки на неизотермичность $\tau_0$, характеризующие эффективность реакции на стадии разогрева образцов до температуры изотермического обжига.

Построением начальных скоростей $k$ в координатах Аррениуса (рисунки 5.13–5.15) были определены предэкспоненциальные множители и эффективные энергии активации процесса накопления шпинельной фазы. Результат вычислений приведен в таблицах (5.4–5.6).

Как показали расчеты коэффициент $a_1$ практически не зависит от способа синтеза, но существенно уменьшается при повышении температуры обжига. Расчеты также показали более низкие значения параметра $b_1$ как при повышении температуры обжига, так и при РТ обжиге по сравнению с термическим.

Из данных таблиц (5.4–5.6) следует, что независимо от вида обжига само по себе повышение температуры ускоряет процесс твердофазного синтеза исследуемых ферритов. Однако, при РТ синтезе наглядно виден радиационный эффект, который заключается в возрастании начального расхода реагентов, и, следовательно, начальной скорости реакции синтеза. При этом в компактированных образцах при температуре обжига 750 °С основное образование шпинельной фазы наблюдается уже на стадии разогрева образцов.

Полученные кинетические параметры синтеза ферритов, представленные в таблицах (5.4–5.6), указывают на то, что возрастание начальной скорости синтеза в условиях высокоэнергетического электронного облучения обусловлено существенным снижением эффективной энергии активации процесса на начальной стадии реакции синтеза.

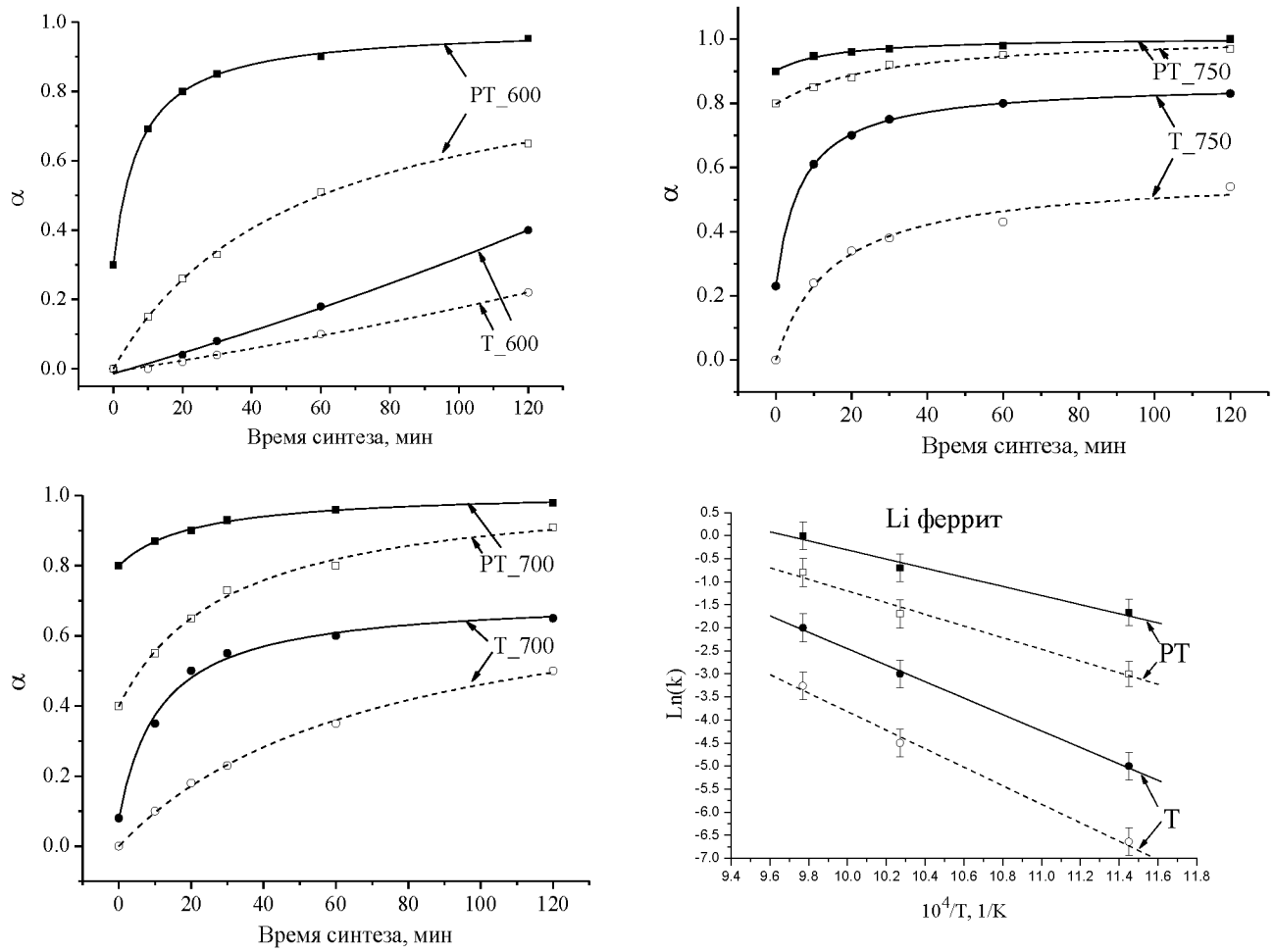



Рисунок 5.13 – Кинетические зависимости степени накопления шпинельной фазы при разной температуре синтеза Li феррита: линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

Таблица 5.4 – Температурные зависимости начальных скоростей накопления шпинельной фазы при T и PT режимах синтеза Li феррита

| **$Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$** | |
|---|---|
| **Порошок** | **Компакт** |
| $V_T=2.9\cdot10^8\cdot e^{-192(кДж/моль)/RT}$ | $V_T=0.9\cdot10^8\cdot e^{-171(кДж/моль)/RT}$ |
| $V_{PT}=0.8\cdot10^6\cdot e^{-122(кДж/моль)/RT}$ | $V_{PT}=0.8\cdot10^5\cdot e^{-95(кДж/моль)/RT}$ |

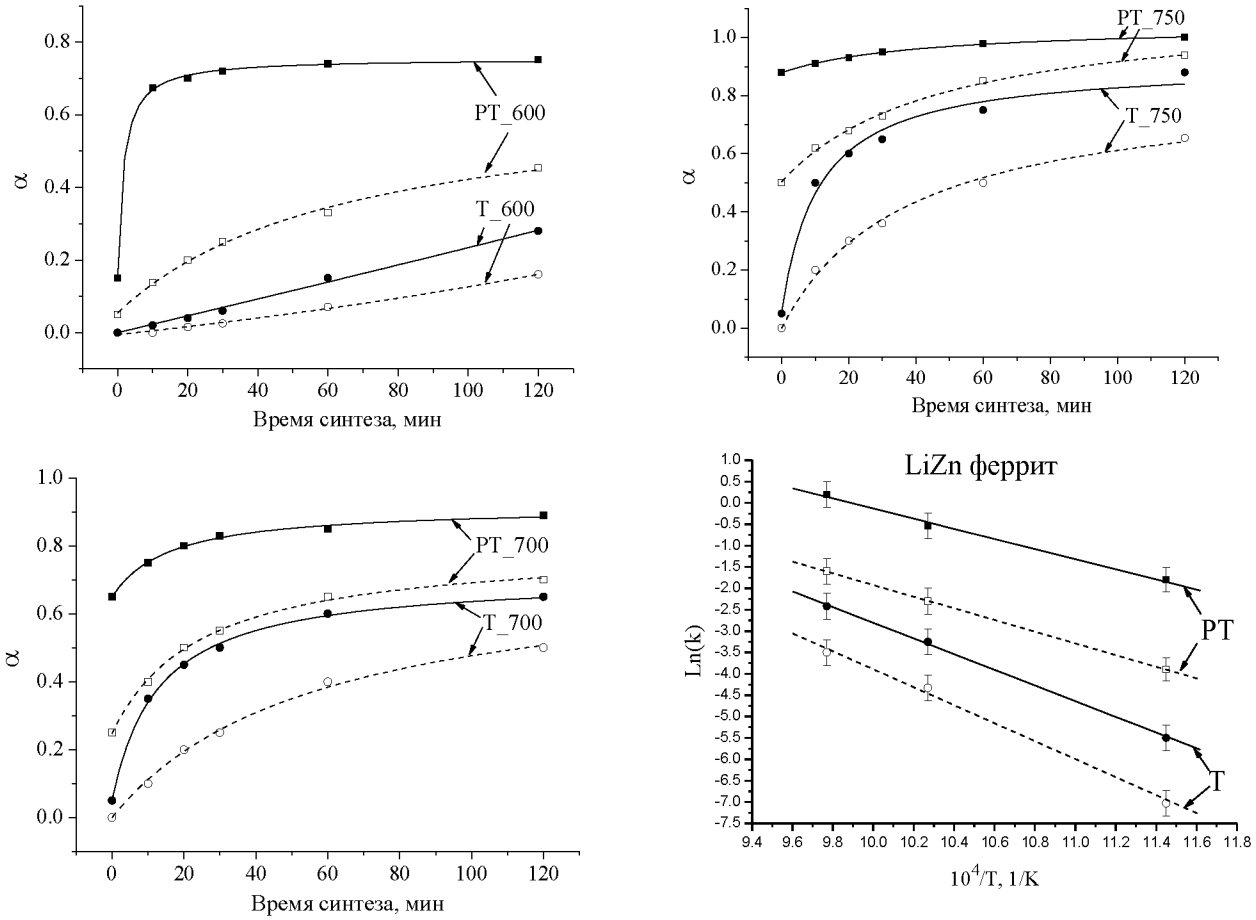



Рисунок 5.14 – Кинетические зависимости степени накопления шпинельной фазы при разной температуре синтеза LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ (x=0.2): линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

Таблица 5.5 – Температурные зависимости начальных скоростей накопления шпинельной фазы при Т и РТ режимах синтеза LiZn феррита

| **$Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO** | |
|---|---|
| **Порошок** | **Компакт** |
| $V_T=1\cdot10^9\cdot e^{-202(кДж/моль)/RT}$ | $V_T=1.1\cdot10^8\cdot e^{-176(кДж/моль)/RT}$ |
| $V_{PT}=1.2\cdot10^6\cdot e^{-131(кДж/моль)/RT}$ | $V_{PT}=0.9\cdot10^6\cdot e^{-113(кДж/моль)/RT}$ |

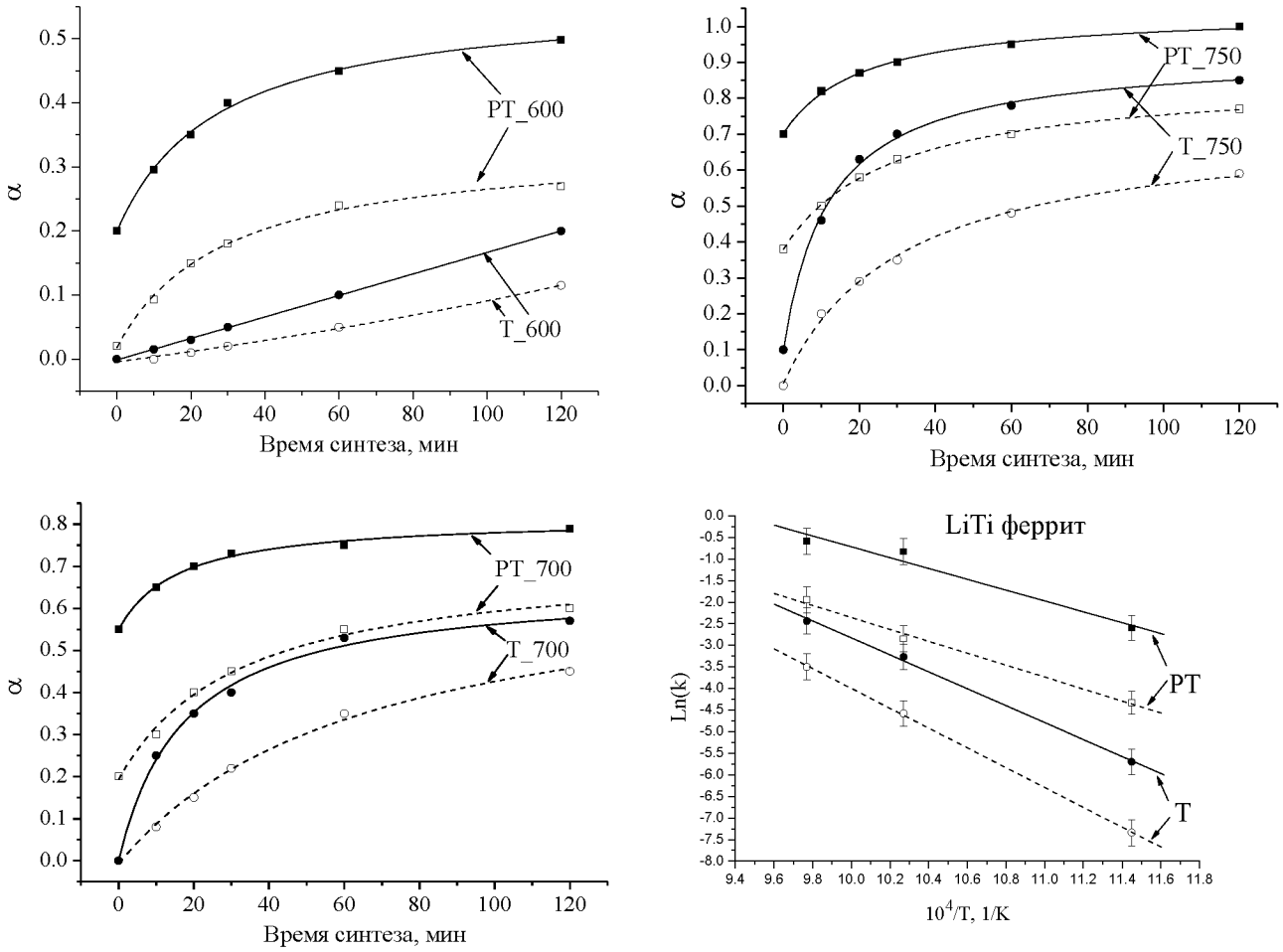



Рисунок 5.15 – Кинетические зависимости степени накопления шпинельной фазы при разной температуре синтеза LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ (x=0.2): линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

Таблица 5.6 – Температурные зависимости начальных скоростей накопления шпинельной фазы при Т и РТ режимах синтеза LiTi феррита

| **$Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$** | |
|---|---|
| **Порошок** | **Компакт** |
| $V_T=0.8\cdot10^{10}\cdot e^{-220(кДж/моль)/RT}$ | $V_T=4.9\cdot10^{8}\cdot e^{-188(кДж/моль)/RT}$ |
| $V_{PT}=0.9\cdot10^{6}\cdot e^{-133(кДж/моль)/RT}$ | $V_{PT}=1.1\cdot10^{6}\cdot e^{-121(кДж/моль)/RT}$ |

При нагреве электронным пучком в материале создается большая концентрация свободных электронов. Поэтому, понижение эффективной энергии активации при РТ обжиге можно объяснить кратковременным понижением заряда таких катионов, как $Fe^{3+}$ и $Ti^{4+}$, приводящее к уменьшению энергии их электростатического взаимодействия с окружающими анионами (т.е. уменьшению маделунговской составляющей энергии связи) и таким образом повышению подвижности этих ионов и ускорению реакции в целом.

Ранее исследователями было установлено, что наиболее подвижными в ферритовых материалах являются катионы лития [40]. Так как катионы $Li^{+}$ относятся к ионам постоянной валентности, то трудно ожидать понижения их заряда даже при наличии сверхравновесной концентрации свободных электронов.

Несмотря на то, что наиболее подвижными в ферритах являются катионы лития, но в отсутствие заметной диффузии катионов железа реакция образования литиевых ферритов невозможна. В кислородной подрешетке оксида железа $\alpha$–$Fe_2O_3$ 2/3 октаэдрических узлов занято катионами железа $Fe^{3+}$, а в подрешетке Li феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, который является продуктом взаимодействия $\alpha$–$Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3$, только половина. Избыточные катионы железа неизбежно должны освободить занимаемые положения катионам лития. Поэтому, для протекания реакции необходим встречный массоперенос ионов лития из слоя карбоната и ионов железа к внешней поверхности частицы, где ионы железа вместе с оставшимися при разложении карбоната лития анионами $O^{2-}$ достраивают решетку продукта. В связи с этим предложенный механизм радиационного ускорения может иметь место только при условии, когда начальную стадию твердофазного взаимодействия лимитирует диффузия многозарядных катионов $Fe^{3+}$ и $Ti^{4+}$.

Результаты показывают высокую эффективность твердофазного процесса на начальной стадии РТ синтеза. С увеличением продолжительности РТ нагрева вклад радиационной составляющий в движущую силу диффузии уменьшается.

Начальный этап синтеза характеризуется диффузионным обменом катионами между реагентами, когда слой конечного продукта реакции практически отсутствует. В этом случае основным препятствием для протекания твердофазного взаимодействия является наличие зернограничных потенциальных барьеров, разделяющих частицы компонентов. Поскольку трудно представить механизм уменьшения величины таких барьеров при РТ обжиге, то наиболее вероятным процессом ускорения реакции является локальный перегрев межфазных границ за счет безызлучательной рекомбинации генерируемых излучением электронных возбуждений на границах раздела фаз и динамическим понижением заряда ионов $Fe^{3+}$ и $Ti^{4+}$ при кратковременной локализации инжектируемых электронов.

Сравнивая скорости образования ферритов различных составов видно, что в LiTi ферритовой смеси она значительно меньше, чем в LiZn системе. Отмеченные выше отличия в твердофазном взаимодействии в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ возможно обусловлены различными ионными радиусами $Ti^{4+}$ (0.69Å), $Zn^{2+}$ (0.82Å) и $Fe^{3+}$ (0.67Å) [3]. Меньший ионный радиус $Ti^{4+}$ в сравнении с ионами $Zn^{2+}$ облегчает его диффузионное проникновение в $Li_2CO_3$, стимулируя разложение карбоната лития. Ионы $Fe^{3+}$ почти с таким же радиусом параллельно образуют второй канал разложения $Li_2CO_3$. С одной стороны наличие таких двух каналов обеспечивает более высокую эффективность разложения $Li_2CO_3$. Однако, с другой стороны происходит параллельное образование шпинельных форм титанатов лития ($Li_4Ti_5O_{12}$ и др.), выступающих в качестве переходных фаз.

Известно, что энергия кристаллической решетки оксида $TiO_2$ (12158.47 кДж/моль) трехкратно более высокая, чем у оксида цинка ZnO (4107.25 кДж/моль) [326]. При полном разложении $Li_2CO_3$ оставшийся диоксид титана менее активен по сравнению с ZnO в последующих взаимодействиях, что, по-видимому, и приводит к более медленной реакции образования литий-титановой феррошпинели.

### 5.1.5 Анализ удельной намагниченности ферритов

Известно, что электромагнитные параметры ферритов зависят от их микроструктуры и формируются на стадии высокотемпературного спекания, о чем будет рассмотрено в следующей главе. Однако, существуют характеристики, например намагниченность насыщения и температура Кюри, которые не чувствительны к микроструктуре и с помощью которых можно оценить степень ферритизации синтезированных порошков. Данные характеристики были в работе использованы для оценки синтезированных в различных условиях ферритов.

Данные по намагниченности синтезированных образцов приведены на рисунке 5.16. Результаты показали более высокую степень удельной намагниченности ($\sigma_S$) компактированных образцов по сравнению с порошковыми образцами, что также указывает на большее содержание шпинельной магнитной фазы в синтезированных компактах.

Регистрируемые низкие значения $\sigma_S$ в образцах, синтезированных при низкой температуре и малом времени, для которых РФА анализ не показывает наличие шпинельной фазы, обусловлены, прежде всего, наличием слабомагнитной фазы $\alpha$–$Fe_2O_3$.

Полученные результаты показали, что значения намагниченности в РТ синтезированных образцах существенно превышают значения $\sigma_S$ в образцах, полученных при термическом обжиге при одинаковой температуре и времени синтеза.

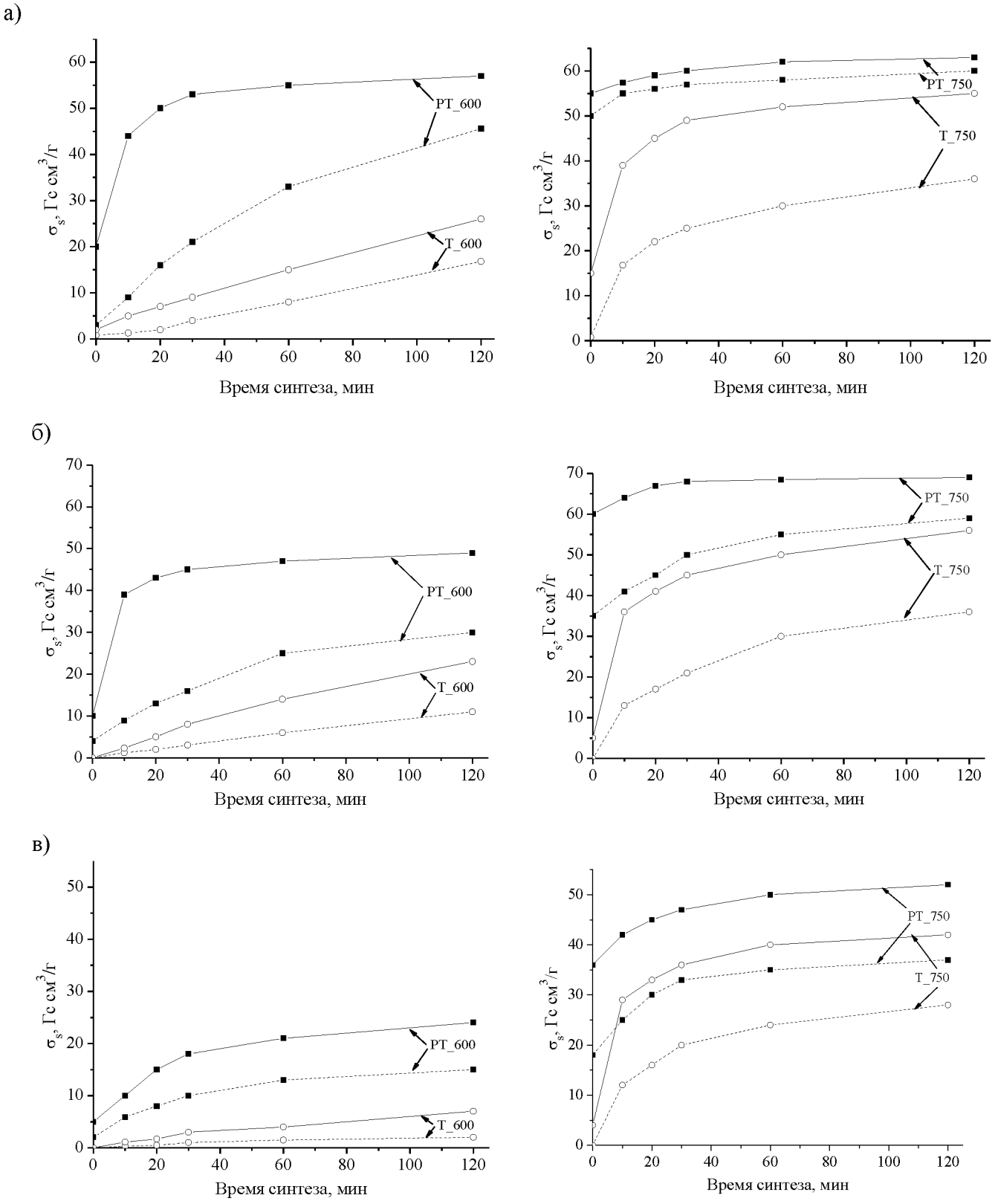



Рисунок 5.16 – Кинетические зависимости удельной намагниченности Li феррита (а), LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ (б) и LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ (в) при разной температуре синтеза: линии – компактированные образцы; пунктир – образцы насыпной плотности

Таким образом, измерения удельной намагниченности также выявили радиационный эффект ускоренного образования шпинельных магнитных фаз при нагреве ферритовых смесей пучком высокоэнергетических электронов.

Величины намагниченности насыщения для образцов, полученных из компактированных смесей и синтезированных в РТ режиме 750 °С – 120 минут, уже близки к номинальным значениям $\sigma_S$ для литиевых ферритов, что говорит о их высоком содержании в синтезированных образцах. Данный вывод подтверждается данными РФА.

## 5.2 Температурные и кинетические закономерности синтеза ферритов при термическом и радиационно-термическом нагреве механоактивированных порошковых смесей

В данной главе приведены результаты исследования образования литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях нагрева порошковых реагентов в пучке высокоэнергетических электронов. При этом в технологический цикл получения ферритов была включена предварительная механическая активация смесей исходных реагентов.

### 5.2.1 Дифрактометрические исследования

На рисунках 5.17, 5.18 и 5.19 представлены дифрактограммы для образцов, синтезированных в Т и РТ режимах при 600 °С в течение 120 минут из механоактивированных в течение 60 минут при 20g и 60g порошковых смесей. На всех дифрактограммах при данной температуре обжига присутствуют отражения только шпинельной фазы, которая образовалась при синтезе, и отражения от остатков оксида железа (маркированные рефлексы принадлежат только $Fe_2O_3$). Одно уже сравнение рисунков 5.1, 5.3 и 5.4 с рисунками 5.17, 5.18 и 5.19 показывает в последних существенное увеличение интенсивности рефлексов от шпинельных фаз и уменьшение интенсивности рефлексов от $Fe_2O_3$, что говорит о большей концентрации синтезированных ферритов. Более отчетливо это можно проследить по изменению интенсивности отражений для оксида железа при $2\theta=33.2°$ и для шпинельной фазы при $2\theta=35.5°$.

При этом, количество образовавшихся шпинельных фаз, как в Т, так и РТ режимах, зависит от условий МА. При использовании энергонапряженности мельницы 60g концентрация синтезированных ферритов увеличивается. Аналогичная ситуация наблюдалась и при других температурах и временах синтеза.

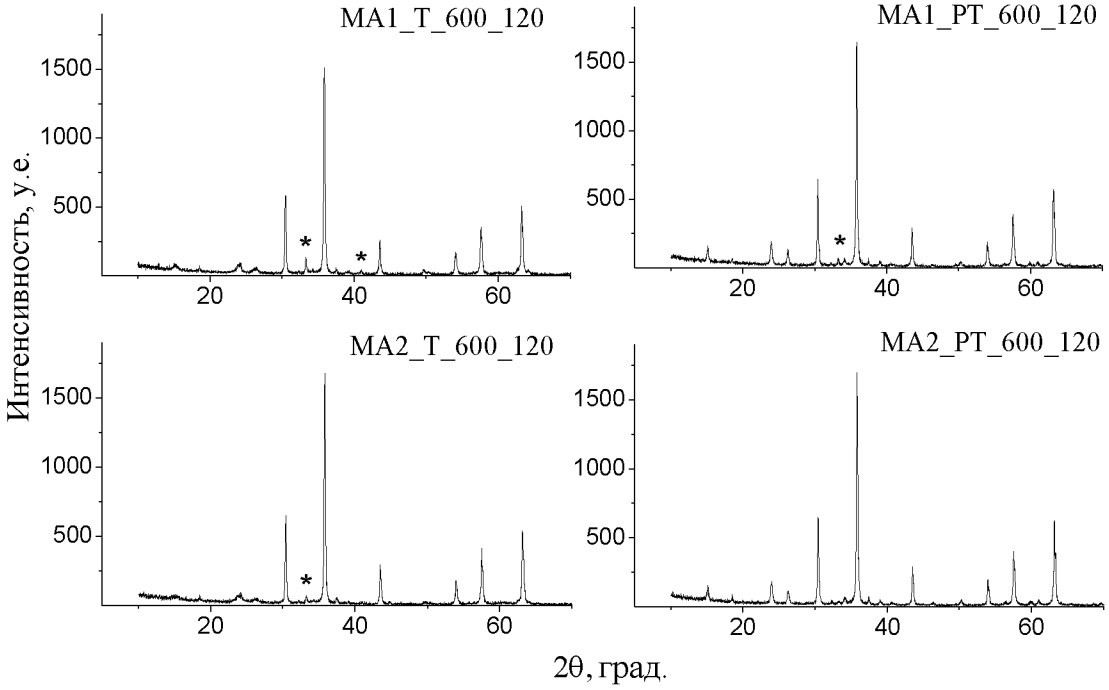



Рисунок 5.17 – Дифрактограммы образцов Li феррита, синтезированных при 600 °С в течение 120 минут из ферритовой смеси, механоактивированной при разной энергонапряженности активатора

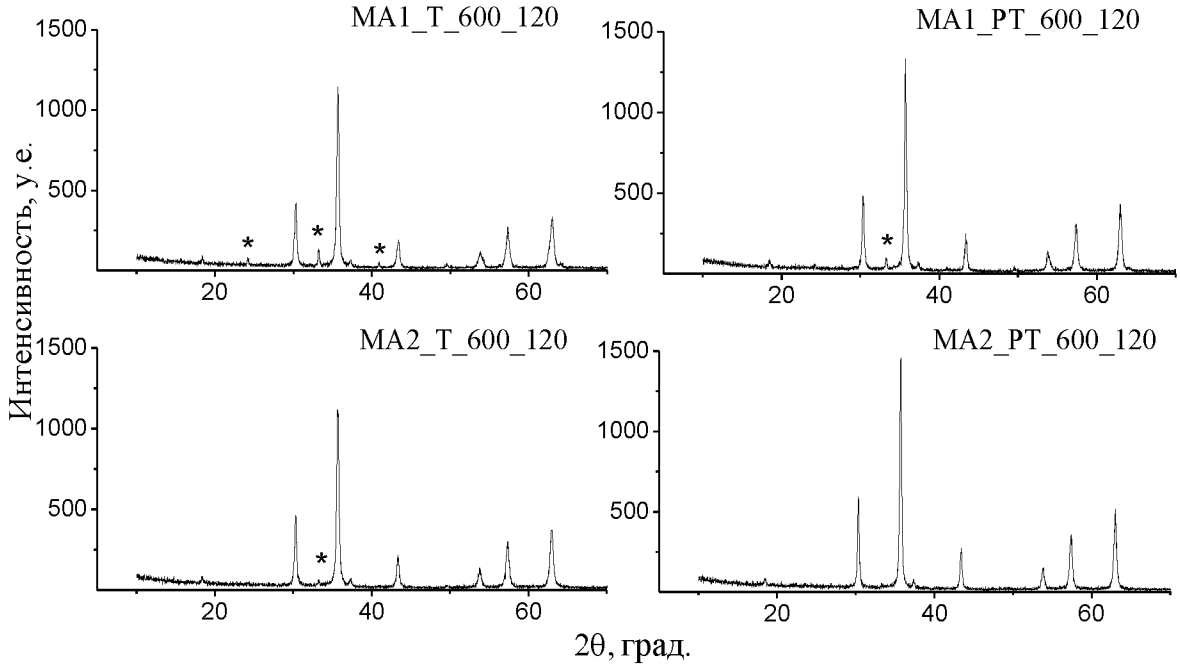



Рисунок 5.18 – Дифрактограммы образцов LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x$=0.2), синтезированных при 600 °С в течение 120 минут из ферритовой смеси, механоактивированной при разной энергонапряженности активатора

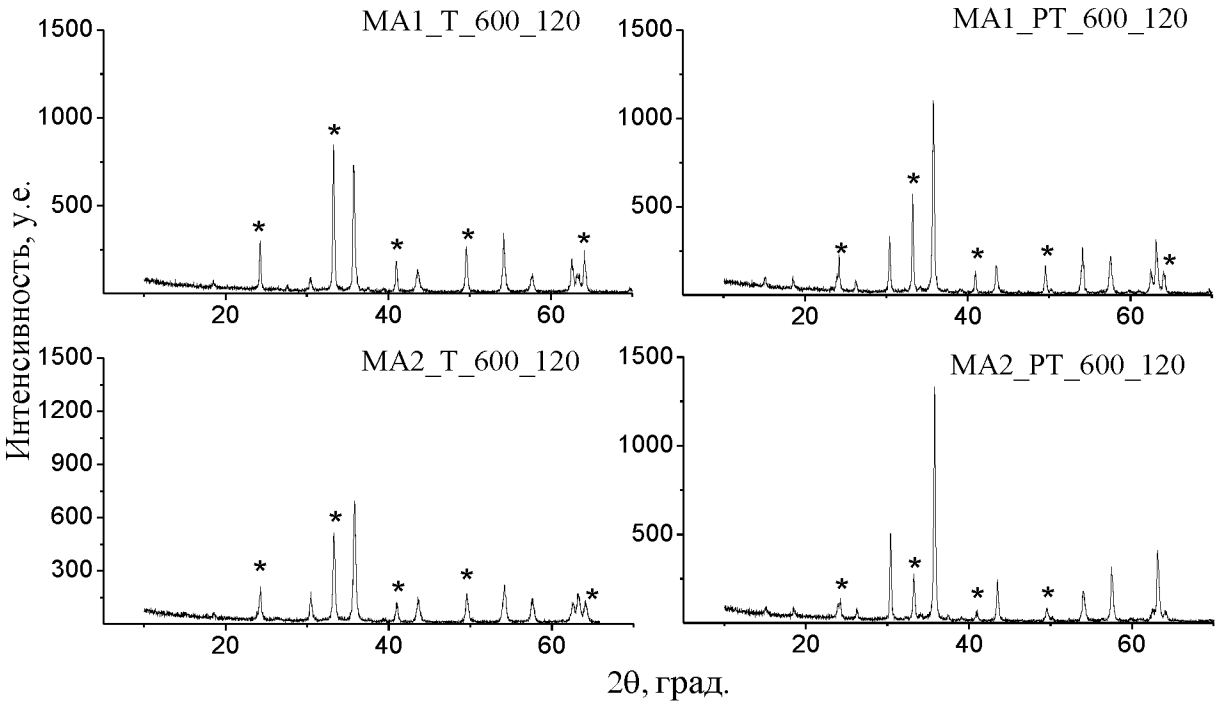



Рисунок 5.19 – Дифрактограммы образцов LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x$=0.2), синтезированных при 600 °С в течение 120 минут из ферритовой смеси, механоактивированной при разной энергонапряженности активатора

На рисунках 5.20 и 5.21 представлены дифрактограммы для образцов, синтезированных при разном времени синтеза. Смеси порошковых реагентов были предварительно механически активированы при 60g в течение 60 минут. Результаты показали, что температурах синтеза (600–700) °С и практически при всех временах изотермической выдержки все еще наблюдаются остатки непрореагировавшего оксида железа. Однако, с увеличением времени синтеза интенсивности рефлексов от $Fe_2O_3$ уменьшаются, а интенсивности шпинельной фазы возрастают. Данные закономерности установлены для образцов, полученных как при Т, так и при РТ синтезе.

В образцах, синтезированных термическим обжигом без изотермической выдержке (нагрев и сразу охлаждение), интенсивности шпинельной фазы почти сравнимы с интенсивностью от $Fe_2O_3$. При более длительном времени синтеза интенсивность шпинельной фазы возрастает в (3–4) раза. При РТ обжиге при небольших временах синтеза в образцах интенсивность шпинельной фазы во много раз превышает интенсивность для $Fe_2O_3$. А при 750 °С на дифрактограммах уже можно наблюдать полное отсутствие отражений от $Fe_2O_3$. Следовательно, уже обычное сравнение дифрактограмм, представленных в данной главе показывает более высокую степень образования ферритов после обжига механоактивированных образцов в пучке высокоэнергетических электронов.

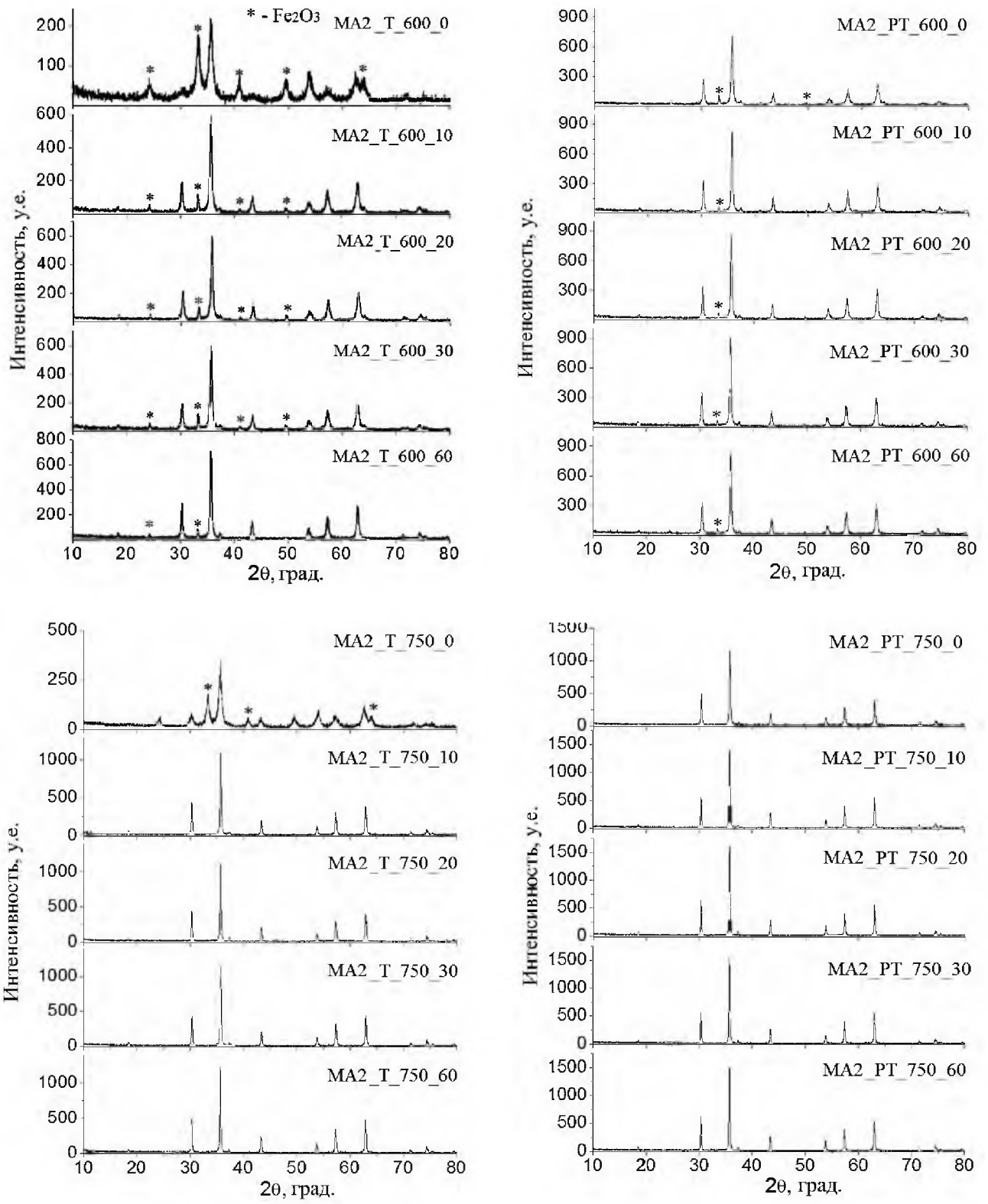



Рисунок 5.20 – Дифрактограммы образцов LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x$=0.2), синтезированных при температуре 600 °С (а) и 750 °С (б) и различном времени изотермической выдержки

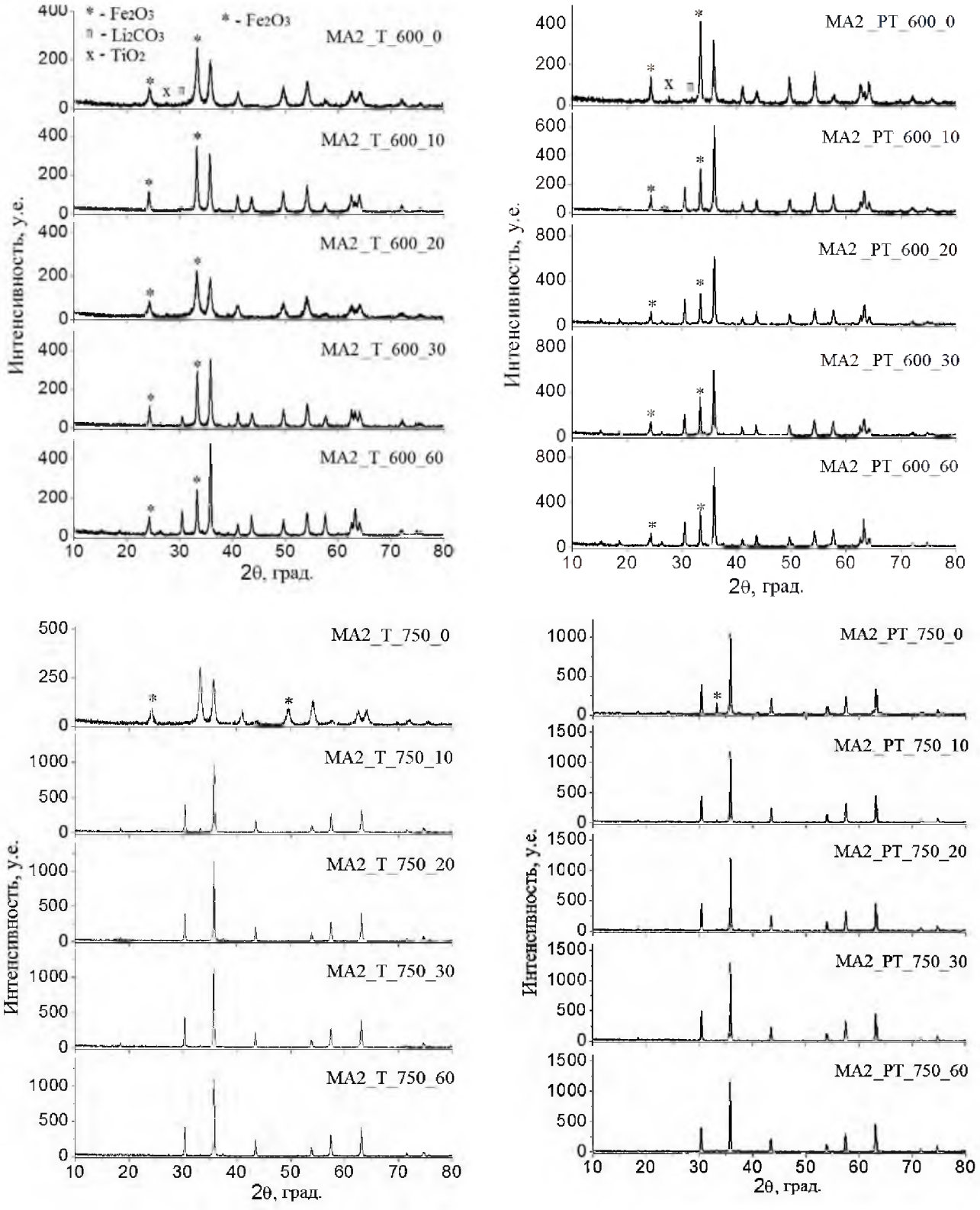



Рисунок 5.21 – Дифрактограммы образцов LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x$=0.2), синтезированных при температуре 600 °С (а) и 750 °С (б) и различном времени изотермической выдержки

### 5.2.2 Кинетический анализ синтеза ферритов из механоактивированных порошковых смесей

На рисунке 5.22 показаны зависимости концентрации образующихся шпинельных фаз в синтезированных образцах при температурах синтеза 600 и 750 °С. Данные получены по вышеприведенным результатам РФА анализа. Зависимости расхода основного реагента $Fe_2O_3$ для всех исследуемых в работе ферритовых образцов имели аналогичный вид в обратном порядке.

Полученные кинетические зависимости для всех рассматриваемых температур синтеза можно охарактеризовать наличием двух стадий, соответствующих процессу быстрого образования шпинельной фазы при небольших временах синтеза и стадии дальнейшего медленного накопления феррита. Вид кинетических кривых для Li и LiZn ферритов очень схож. Для этих образцов при термическом обжиге начальная стадия имеет место при временах синтеза до 30 минут, в зависимости от температуры синтеза. При РТ обработке данная стадия сдвигается на участок неизотермического нагрева образцов.

При синтезе LiTi ферритов скорость образования шпинельной фазы меньше по сравнению с LiZn ферритами. Особенно это заметно при невысокой температуре синтеза 600 °С, как в Т, так и в РТ режиме, где концентрация ферритовой фазы растет с увеличением времени синтеза на всем интервале. При более высоких температурах синтеза и при РТ обжиге кинетические кривые имеют участки с насыщением.

На рисунке 5.23 приведен результат кинетического анализа зависимостей образования шпинельных фаз при синтезе литиевых и литий-замещенных ферритов. С помощью аппроксимации экспериментальных данных уравнением (5.3) были установлены значения скоростей формирования шпинельных фаз в данных ферритовых системах. Построением начальных скоростей $k$ в координатах Аррениуса (рисунок 5.24) были определены предэкспоненциальные множители и эффективные энергии активации процесса накопления шпинельной фазы. Результат вычислений приведен в таблице 5.7.

Данные таблицы 5.7 указывают на то, что возрастание скорости образования ферритов в условиях высокоэнергетического электронного облучения обусловлено существенным снижением энергии активации процесса синтеза в (1.6–1.8) раз (в зависимости от состава и плотности смеси) и уменьшением предъэкспоненциального множителя на (2–3) порядка в случае использования немеханоактивированных реагентов как в Т, так и в РТ режимах. При использовании воздействий, включающих механическую активацию с последующим нагревом высокоэнергетическим пучком, $E_a$ уменьшается в (3–5) раз, а предъэкспоненциальный множитель на (4–6) порядков.

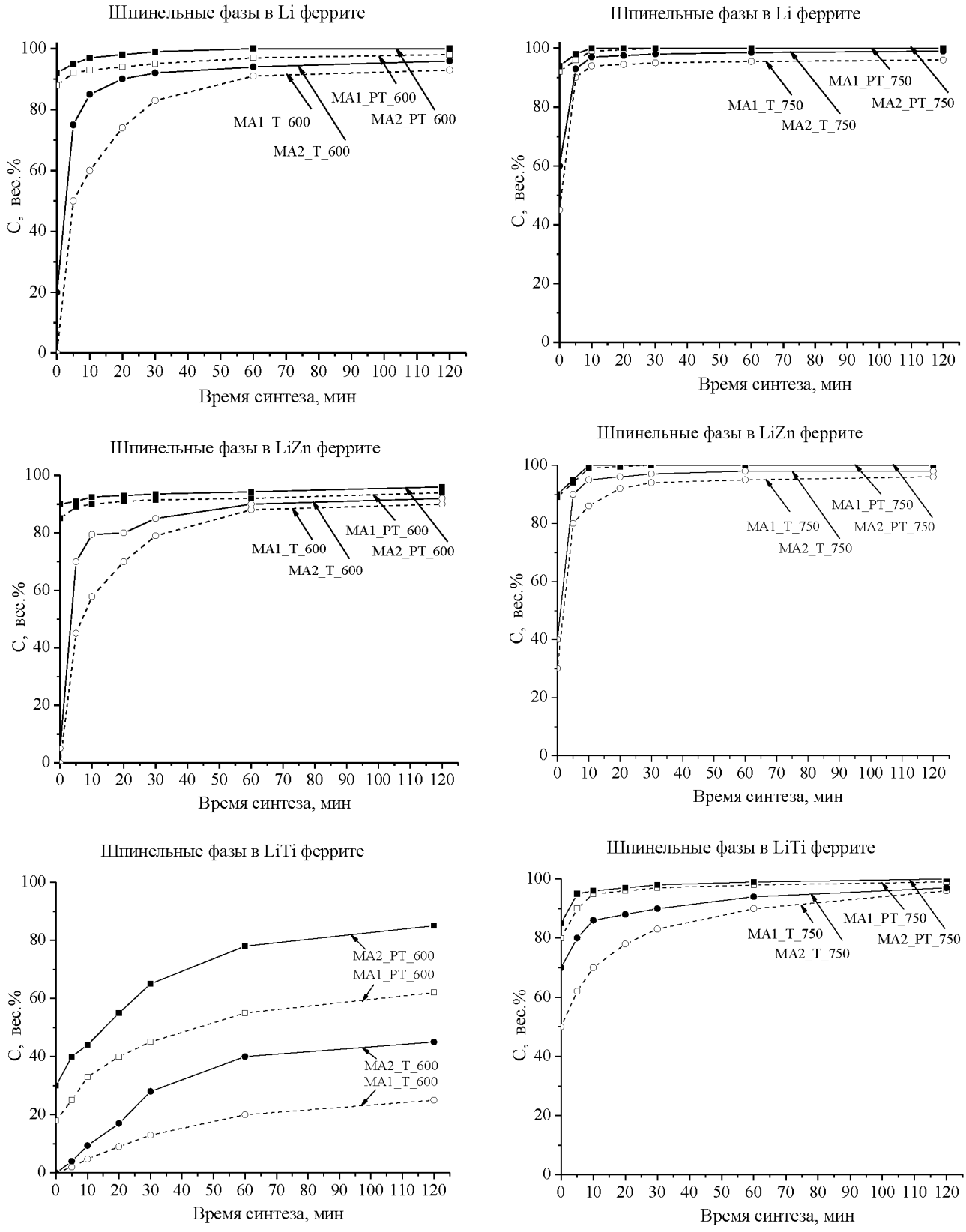



Рисунок 5.22 – Кинетические зависимости накопления шпинельной фазы в ферритах при разной температуре синтеза: линии – образцы после МА2; пунктир – образцы после МА1

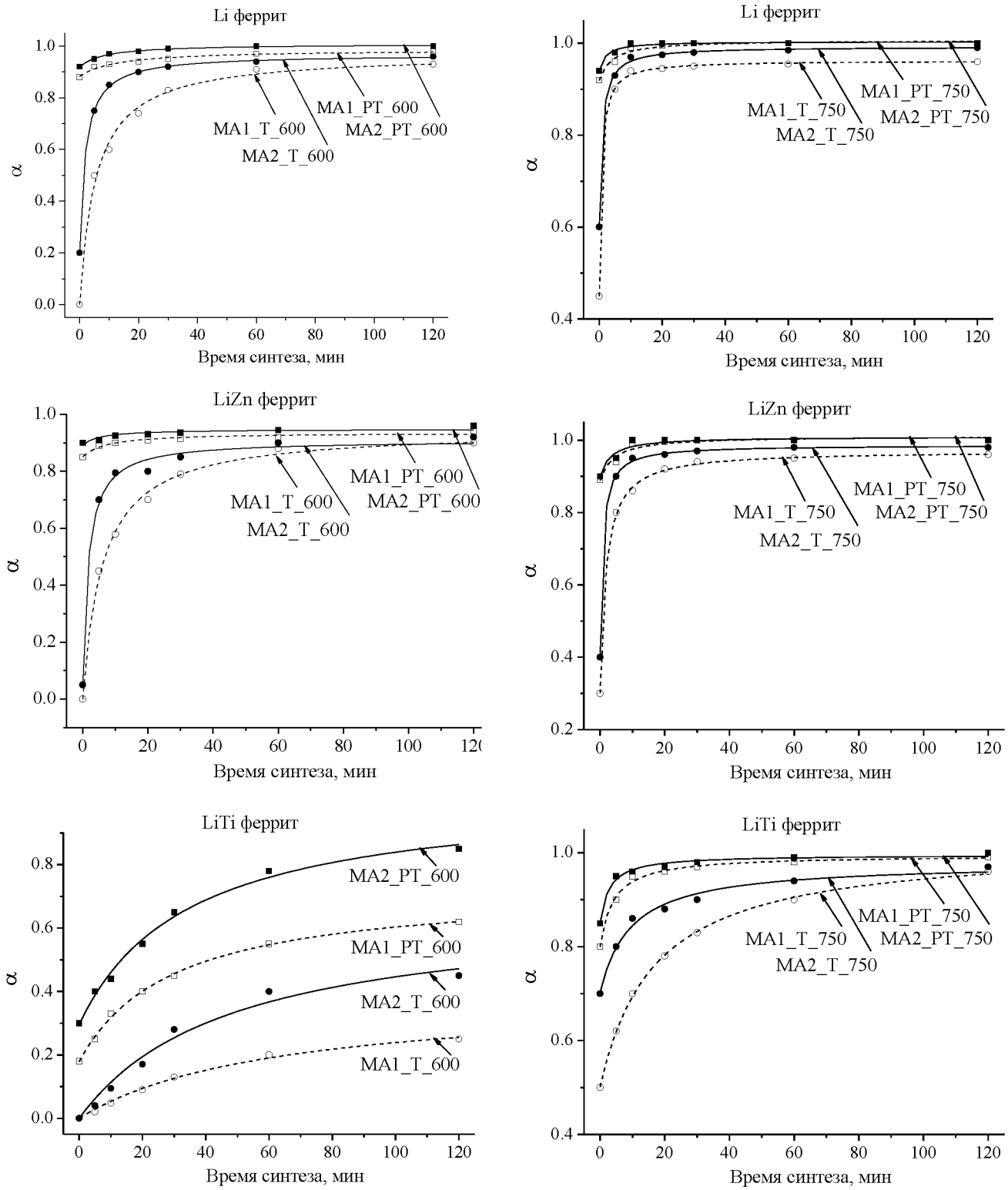



Рисунок 5.23 – Кинетический анализ зависимостей накопления шпинельной фазы при разной температуре синтеза ферритовых систем, механоактивированных при разном факторе энергонапряженности

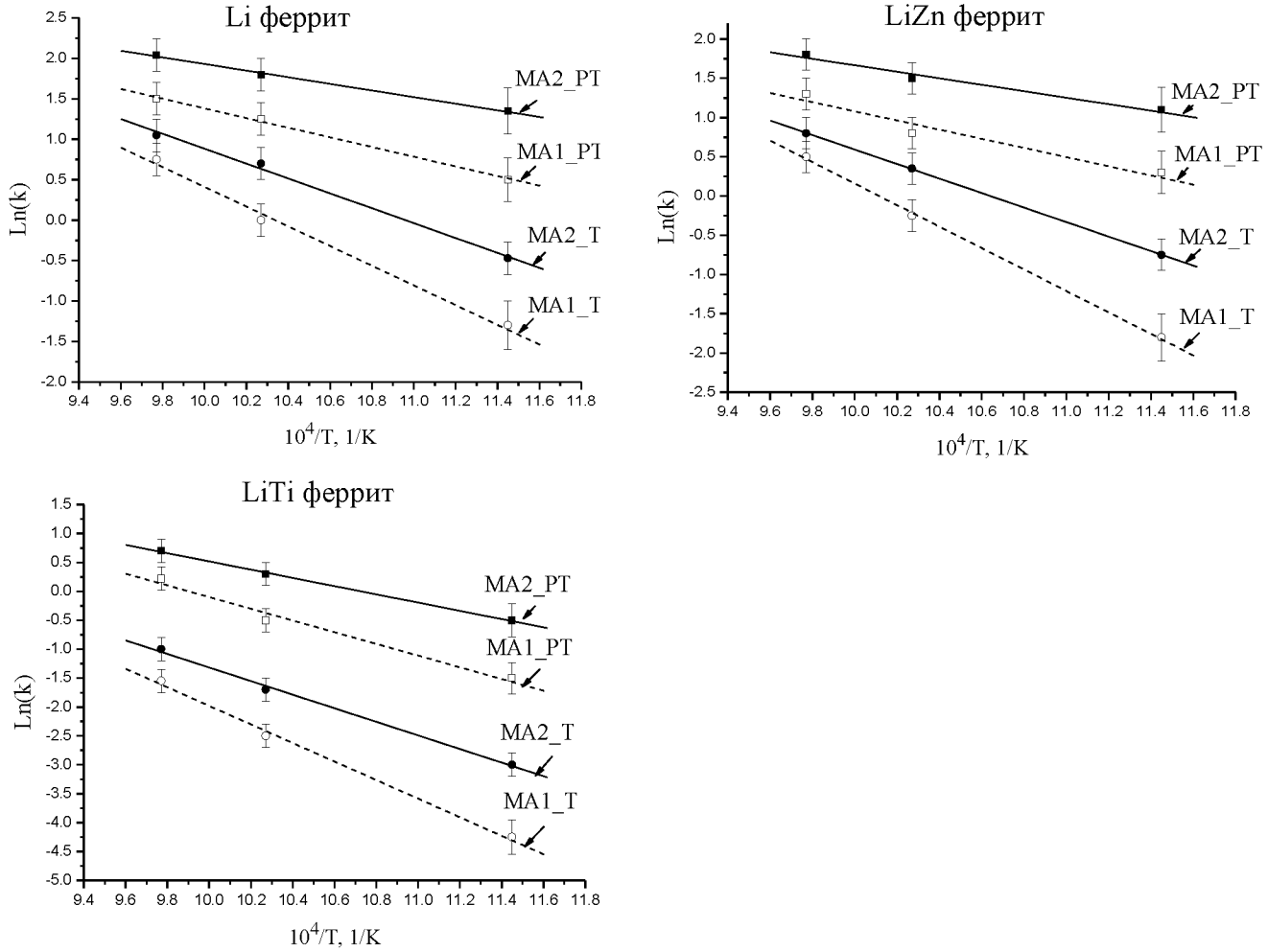



Рисунок 5.24 – Температурные зависимости образования шпинельной фазы в ферритовых системах, механоактивированных при разном факторе энергонапряженности

Таблица 5.7 – Температурные зависимости начальных скоростей накопления шпинельной фазы при Т и РТ режимах синтеза ферритов

| **MA1 (20g)** | **MA2 (60g)** |
|---|---|
| **Литиевый феррит** | |
| $V_T=2.1\cdot10^6\cdot e^{-117(кДж/моль)/RT}$ | $V_T=1.0\cdot10^5\cdot e^{-88(кДж/моль)/RT}$ |
| $V_{PT}=4.2\cdot10^3\cdot e^{-57(кДж/моль/RT}$ | $V_{PT}=0.8\cdot10^3\cdot e^{-39(кДж/моль)/RT}$ |
| **Литий-цинковый феррит** | |
| $V_T=0.8\cdot10^7\cdot e^{-130(кДж/моль)/RT}$ | $V_T=0.8\cdot10^5\cdot e^{-88(кДж/моль)/RT}$ |
| $V_{PT}=2.7\cdot10^3\cdot e^{-56(кДж/моль/RT}$ | $V_{PT}=0.7\cdot10^3\cdot e^{-40(кДж/моль)/RT}$ |
| **Литий-титановый феррит** | |
| $V_T=1.5\cdot10^7\cdot e^{-153(кДж/моль)/RT}$ | $V_T=2.1\cdot10^5\cdot e^{-112(кДж/моль)/RT}$ |
| $V_{PT}=1.1\cdot10^5\cdot e^{-96(кДж/моль/RT}$ | $V_{PT}=0.6\cdot10^4\cdot e^{-68(кДж/моль)/RT}$ |

### 5.2.3 Термомагнитометрический анализ

Для более точного понимания происходящих процессов и идентификации синтезированных шпинельных фаз в работе был проведен термомагнитометрический анализ ферритовых образцов, синтезированных как в Т, так и в РТ режимах из механически активированных смесей реагентов. Результаты термического анализа для образцов, синтезированных при 600 °С и 750 °С в течение 120 минут, приведены на рисунках (5.25–5.27).

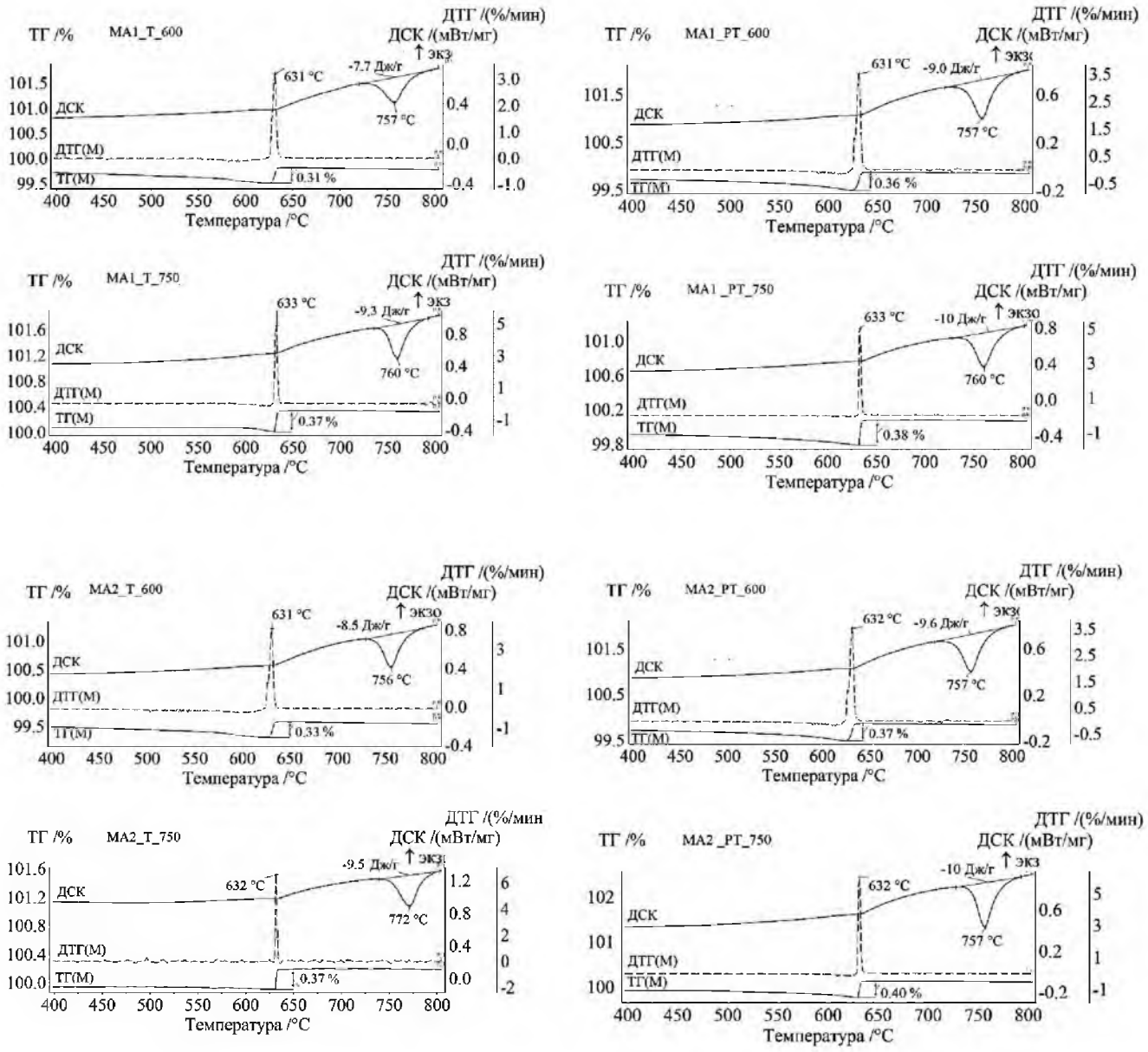



Рисунок 5.25 – ТГ(М)/ДСК анализ при нагреве образцов литиевого феррита, синтезированных в течение 120 минут из механоактивированных порошковых смесей

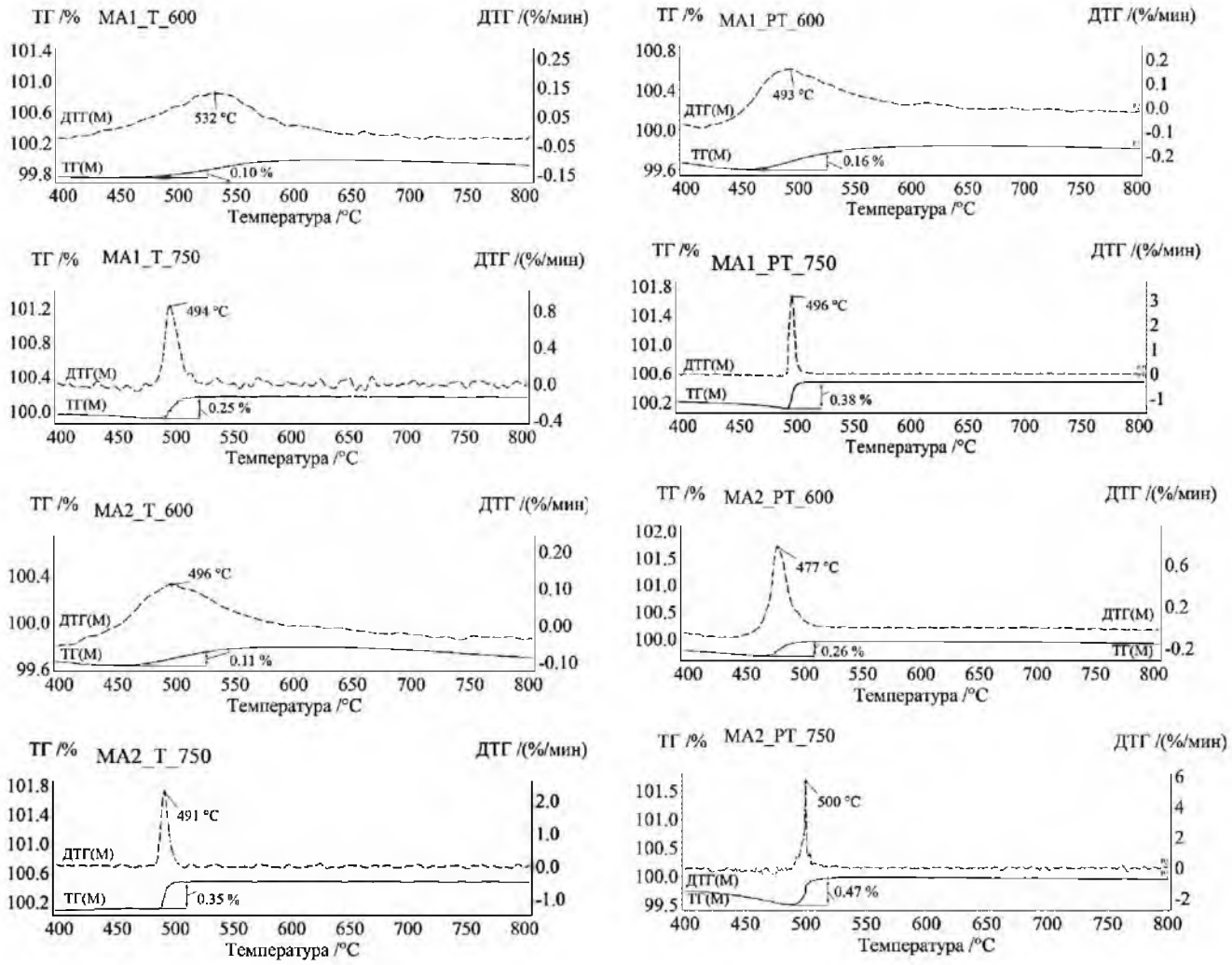



Рисунок 5.26 – ТГ(М)/ДСК анализ при нагреве образцов LiZn феррита $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x$=0.2), синтезированных в течение 120 минут из механоактивированной порошковой смеси

Из приведенных на рисунках результатов видно, что образование ферритов из механоактивированных порошков, как и в случае синтеза из исходных реагентов, также зависит от режима и температуры обжига для всех ферритовых систем. Результаты термического анализа согласуются с вышеприведенными результатами РФА анализа, показывающие разную степень образования ферритов в зависимости от условий механической активации.

ТГ/ДТГ/ДСК кривые, приведенные на рисунке 5.25, свидетельствуют от образовании литиевого феррита с более высокой концентрацией по сравнению с синтезом феррита из немеханоактивированных реагентов (рисунок 5.7), как в Т, так и в РТ режимах. Причем, по изменению энтальпии ДСК пика и высоты аппаратного изменения веса при нагреве синтезированных образцов можно заключить, что при температуре синтеза 750 °C в течение 120 минут образцы содержат высокое содержание литиевого феррита независимо от режима МА.

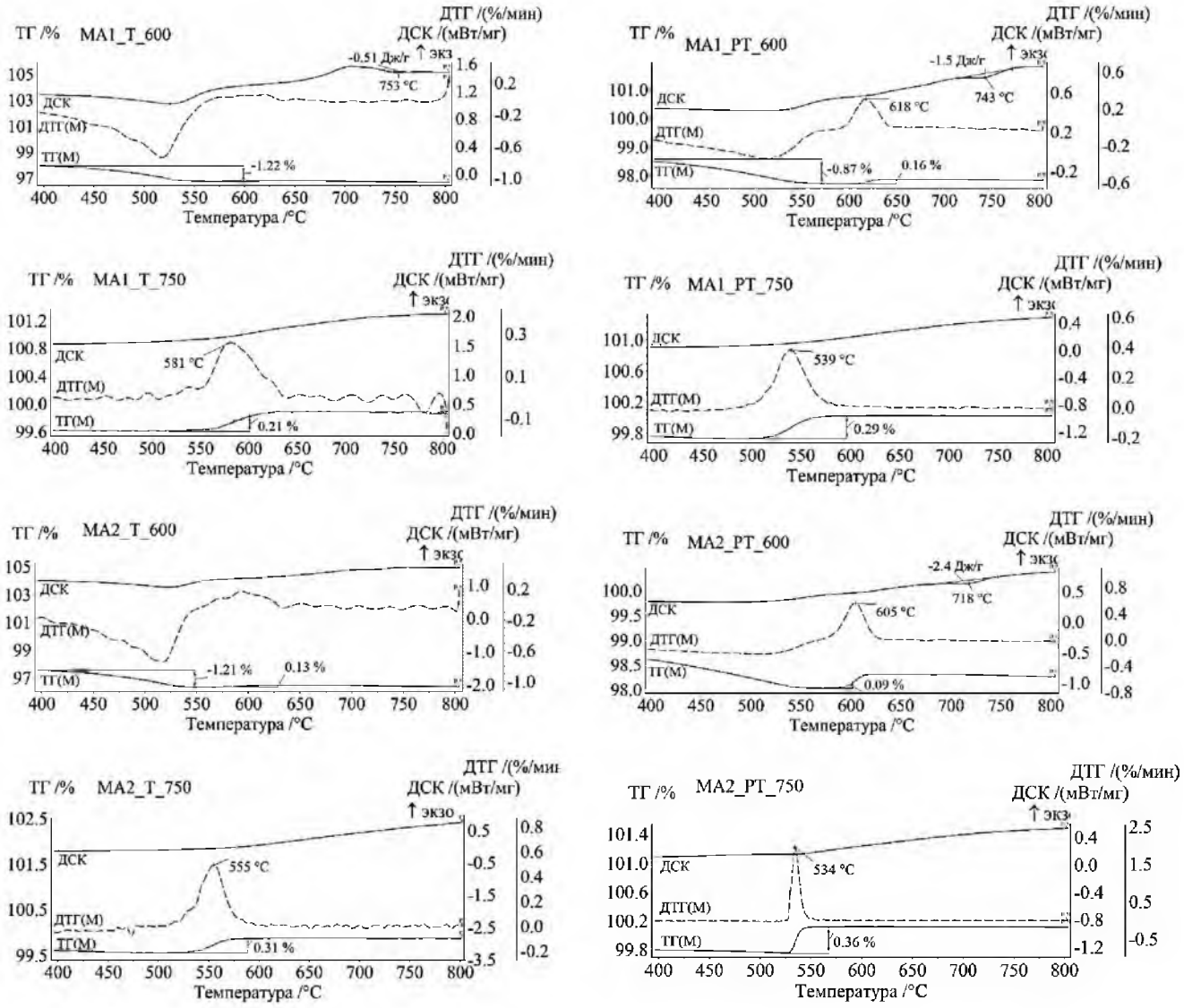
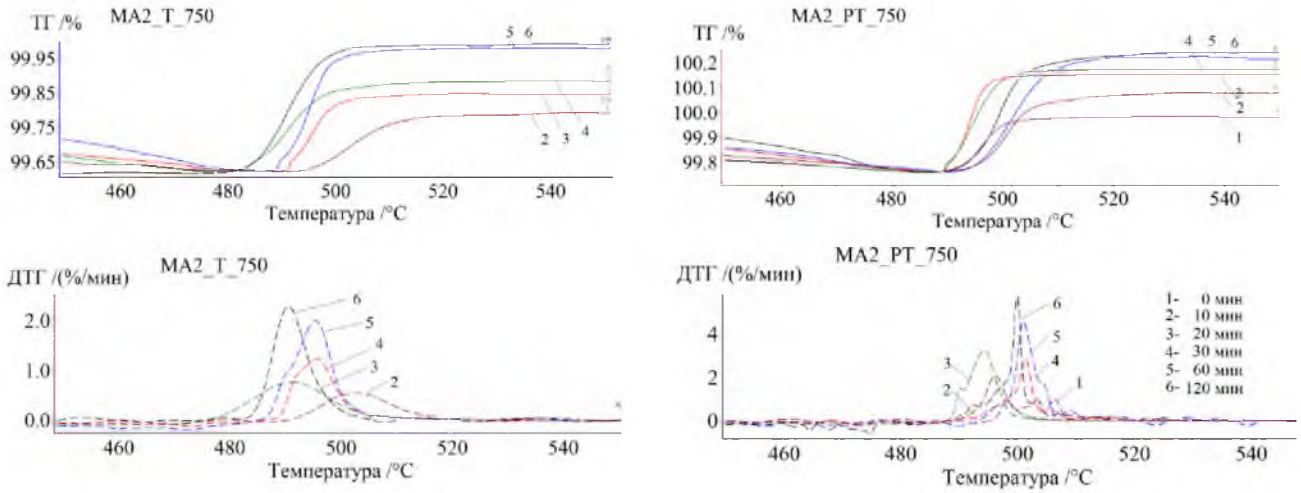



Рисунок 5.27 – ТГ(М)/ДСК анализ при нагреве образцов LiTi феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ ($x$=0.2), синтезированных в течение 120 минут из механоактивированной порошковой смеси

Из сравнения ТГ/ДТГ/ДСК кривых, приведенных на рисунках 5.8, 5.9 и 5.26, 5.27, видно более высокое образование из механоактивированных порошков магнитных фаз литий-замещенных ферритов с температурами Кюри очень близкими по значению с $T_C$ синтезированных ферритов, в то время как из немеханоактивированных смесей реагентов можно было видеть высокое образование промежуточной фазы чистого литиевого феррита.

Существенное накопление литий-замещенной фазы можно проследить в образцах, синтезированных при 750 °C и разном времени синтеза (рисунок 5.28). По интенсивности ДТГ пика видно высокое содержание литий-цинковой (рисунок 5.28а) и литий-титановой (рисунок 5.28б) фазы в образцах, синтезированных при 60 минут и более.

а)




б)

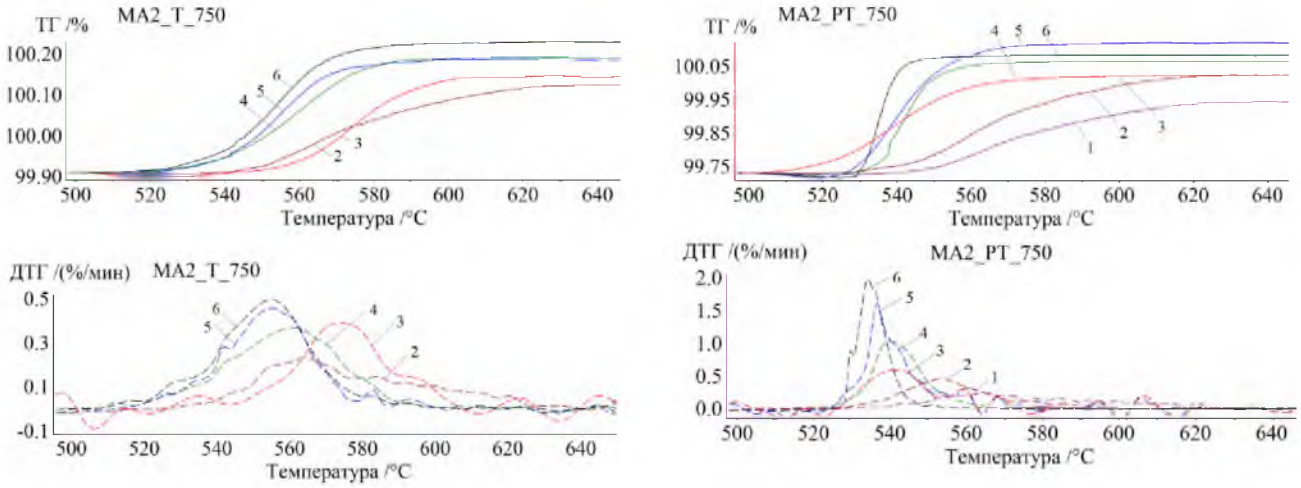



Рисунок 5.28 – ТГ(М)/ДСК анализ при нагреве образцов LiZn (а) и LiTi (б) ферритов, синтезированных при 750°С и разном времени синтеза

На рисунке 5.29 представлены ДТГ(М) кривые для образцов LiZn и LiTi ферритов, синтезированных при разных режимах обжига в течение 60 минут, которые наглядно показывают образование тех или иных фаз в образцах при сравнении положении пика с температурой Кюри.

Образцы, синтезированные в РТ режиме из немеханоактивированных порошковых смесей реагентов (рисунок 5.29, кривые 3) характеризуются наличием одиночного ДТГ(М) пика при температуре ~ 630 °С, что говорит о высоком образовании промежуточной фазы литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ при синтезе обоих ферритовых систем.

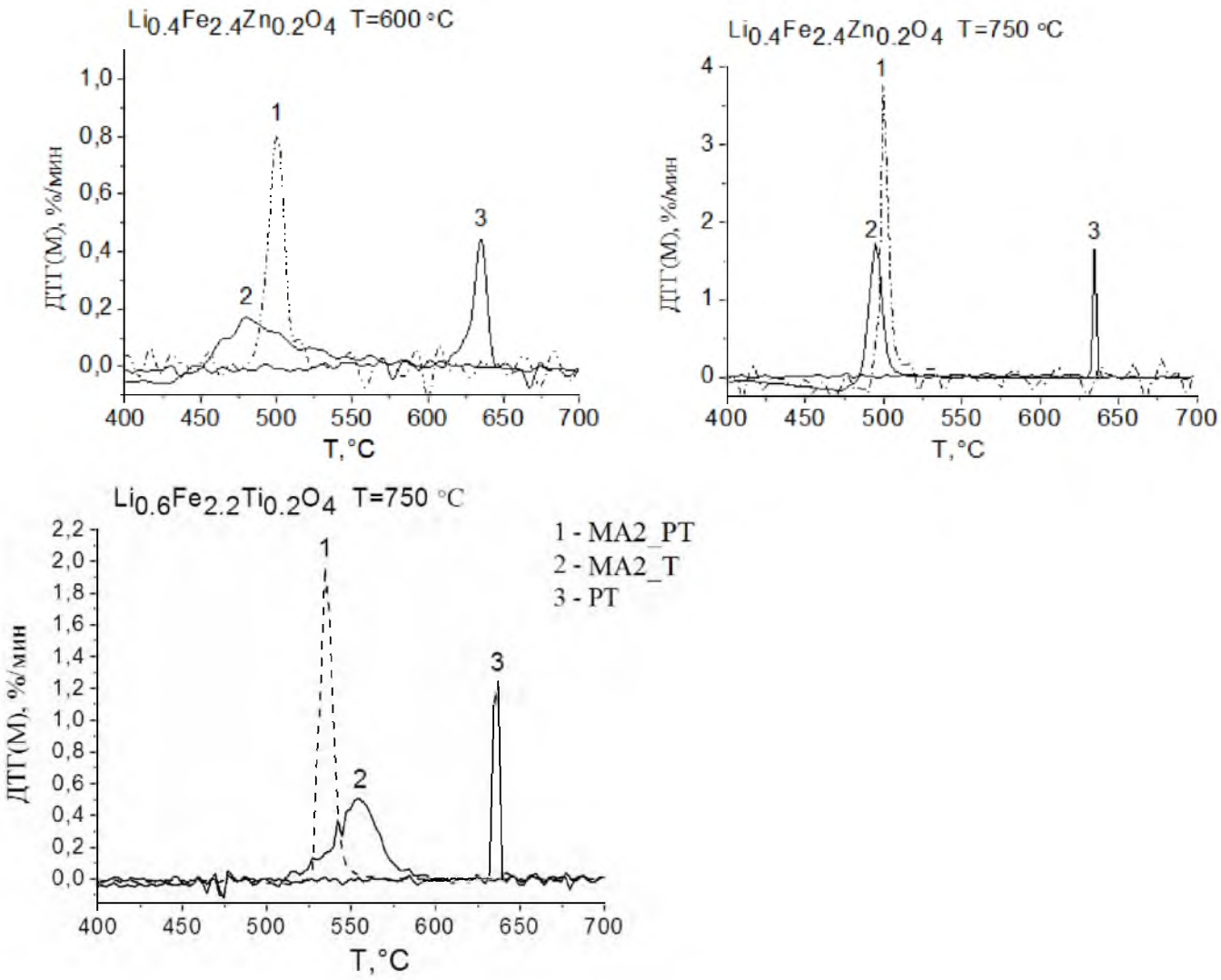



Рисунок 5.29 – ДТГ кривые при нагреве образцов LiZn и LiTi ферритов, синтезированных в разных режимах в течение 60 минут

Включение в технологический цикл предварительной механической активации смесей реагентов позволяет значительно ускорить получение литий-замещенных ферритов, как при термическом, так и при РТ обжиге. Положение пиков ДТГ(М) кривых для таких образцов близки к температурам Кюри соответствующих литий-замещенных ферритов. Однако более низкие интенсивности и размытость ДТГ(М) пиков, полученных для термически синтезированных образцов (рисунок 5.29, кривые 2), свидетельствует о негомогенности по фазовому составу ферритов, содержащих целый набор промежуточных фаз $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$ (при синтезе LiZn феррита) и $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Ti_xO_4$ (при синтезе LiTi феррита) с температурами Кюри, близкими по значению.

В то же время наблюдаемые более узкие ДТГ(М) пики высокой интенсивности для образцов, синтезированных при РТ обжиге (рисунок 5.29, кривые 1), свидетельствуют о

наличии однофазного продукта реакции. Сопоставив положение данных пиков с температурами Кюри контрольных образцов, можно сделать вывод, что при температуре 750 °С в течение 60 минут образуется основное количество литий-замещенных ферритов с химическими формулами $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ и $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$, заложенными на этапе смешения реагентов.

Более подробное изменение полученных характеристик при термическом анализе образцов представлены на рисунках (5.30–5.32) в которых сведены данные по всем режимам синтеза и типу образцов. Кинетический анализ показал, что при увеличении времени синтеза выше 60 минут кривые высоты аппаратного изменения веса, характеризующие количество образовавшейся магнитной фазы, выходят на насыщение, указывая на нецелесообразность проведения более длительных обжигов.

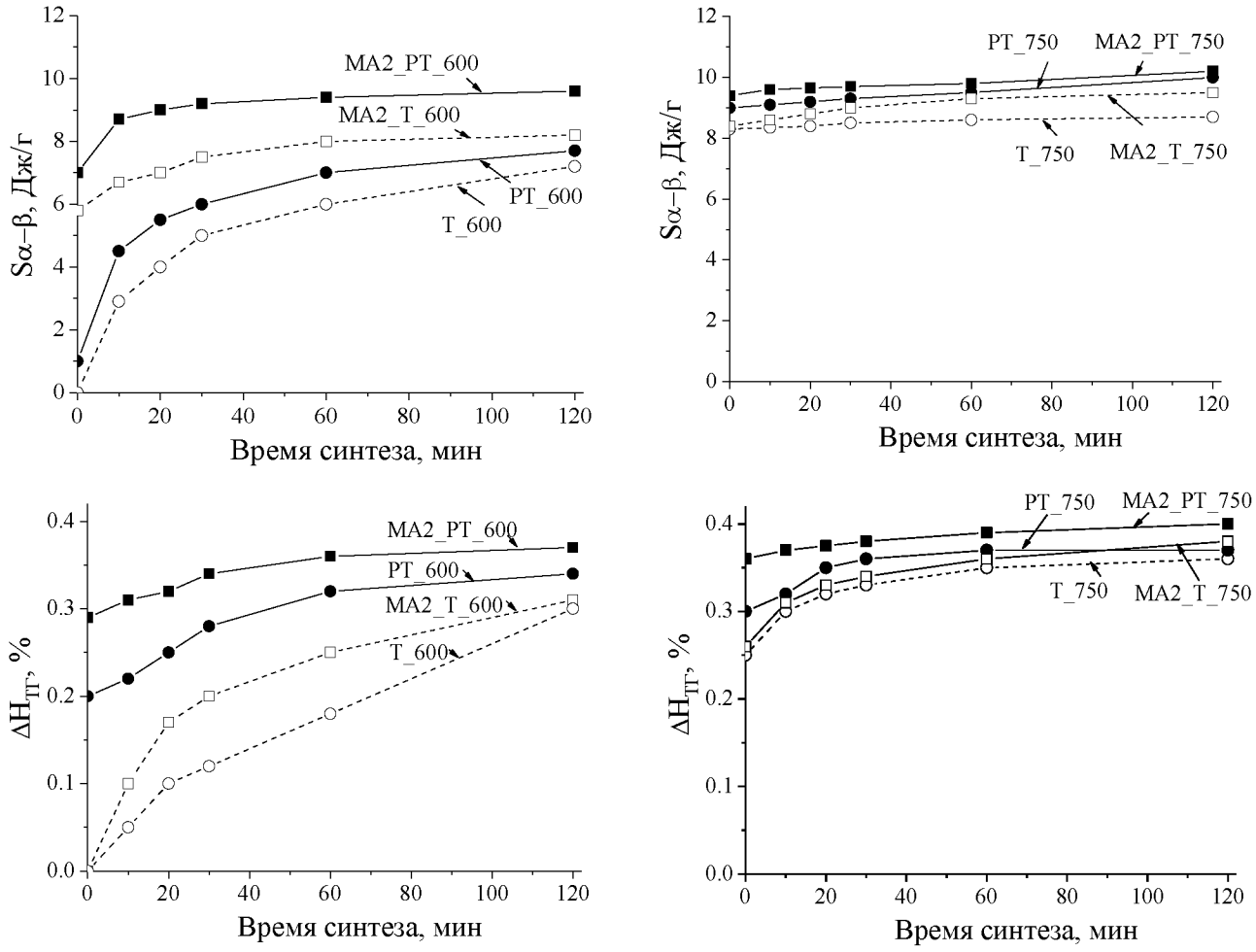



Рисунок 5.30 – Изменение энтальпии перехода $S_{\alpha\text{-}\beta}$ и высоты аппаратного изменения веса при нагреве образцов литиевого феррита, синтезированных при разном режиме

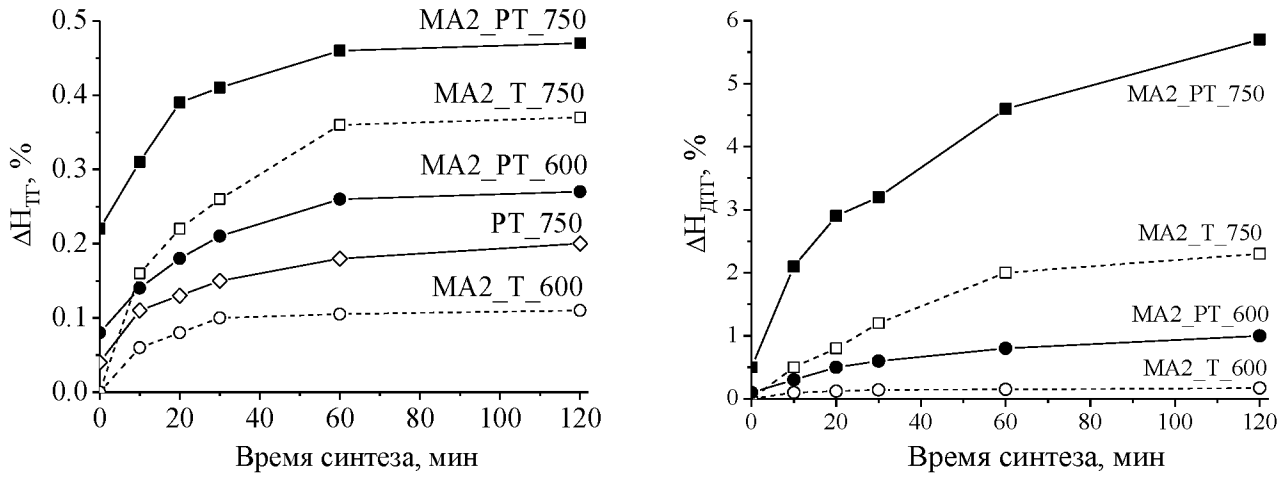



Рисунок 5.31 – Кинетические зависимости высоты аппаратного изменения веса и высоты ДТГ(М) пика при нагреве образцов LiZn феррита, синтезированных при разном режиме

а)

б)

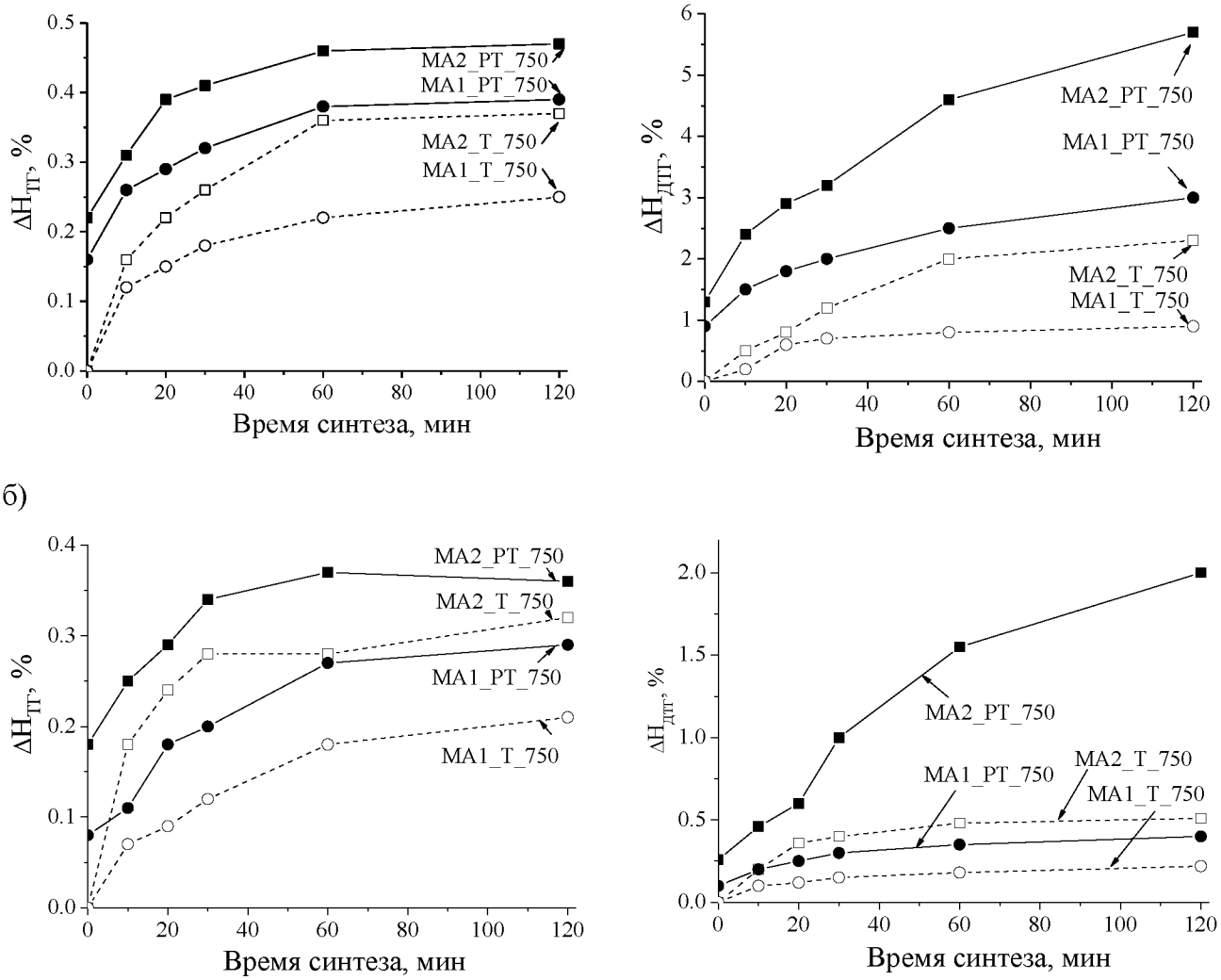



Рисунок 5.32 – Кинетические зависимости высоты аппаратного изменения веса и высоты ДТГ(М) пика при нагреве образцов LiZn (а) и LiTi (б) ферритов, синтезированных из механоактивированных при разном факторе энергонапряженности порошковых смесей

Таким образом, термический анализ показал ускоренное образование гомогенных по фазовому составу ферритов в условиях совместного использования предварительной механической активации смесей исходных реагентов и последующего нагрева в пучке высокоэнергетических электронов.

### 5.2.4 Кинетические зависимости удельной намагниченности ферритов

На рисунке 5.33 представлены кинетические зависимости удельной намагниченности синтезированных LiZn и LiTi ферритов при разном времени изотермической выдержки.

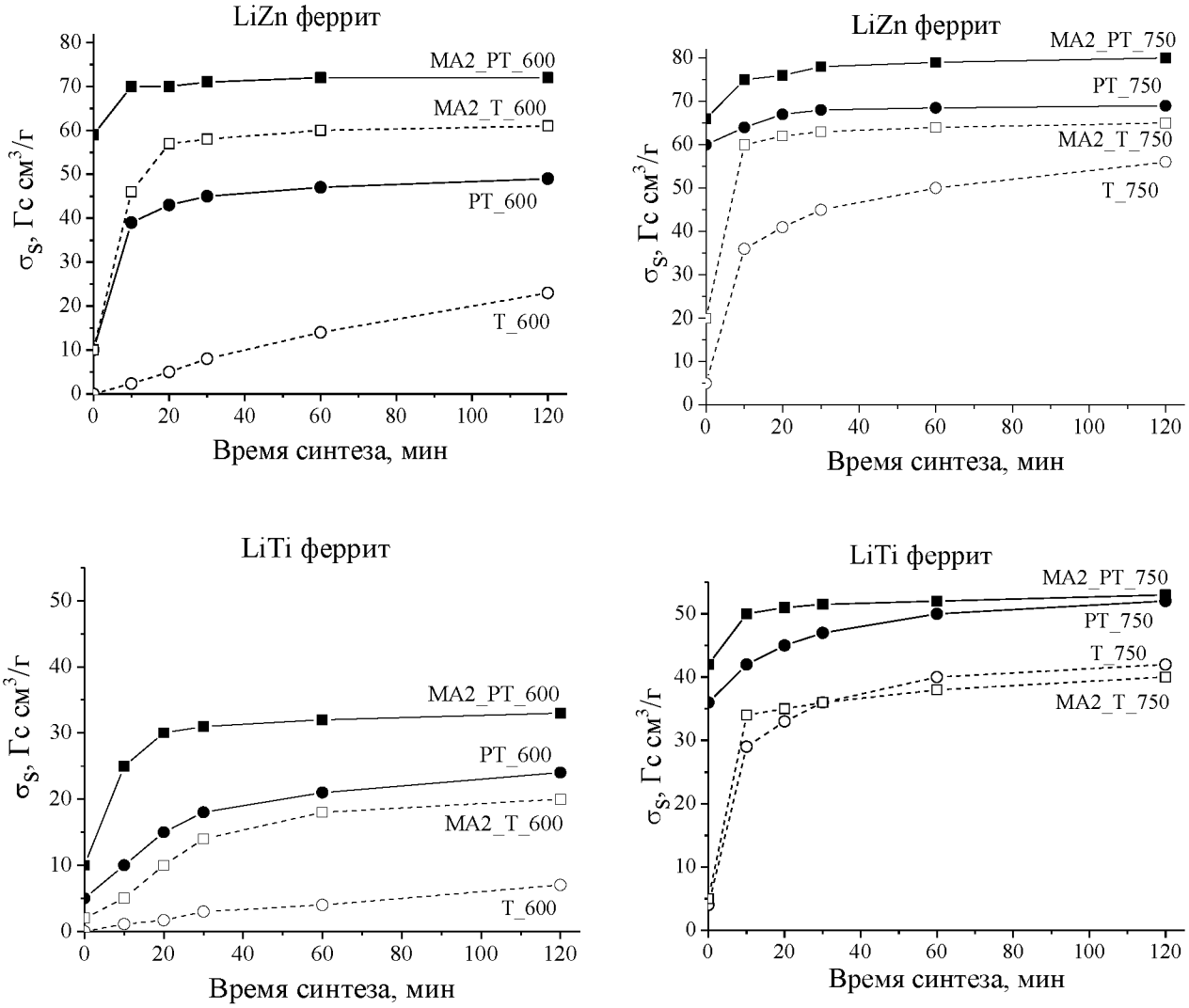



Рисунок 5.33 – Кинетические зависимости удельной намагниченности LiZn и LiTi ферритов, синтезированных при разных режимах

При небольших временах синтеза наблюдается резкий рост намагниченности образцов за счет образования ферритовой фазы. При дальнейшей длительности синтеза скорость изменения $\sigma_S$ резко замедляется и кривые выходят на насыщение.

Сравнивая рисунок 5.16 и приведенные в данном разделе результаты можно заметить более высокую степень намагниченности образцов, синтезированных из механоактивированных реагентов по сравнению с образцами, полученными при одинаковых температурно-временных режимах из исходных порошков. При этом самые высокие значения $\sigma_S$ показали образцы, синтезированные при РТ обжиге при всех рассматриваемых температурах синтеза.

В целом результаты измерения намагниченности насыщения схожи с результатами термомагнитометрического анализа. При температуре синтеза 600 °С в образцах LiZn феррита, синтезированных из МА реагентов как в Т, так и в РТ режимах обжига, наблюдаются более высокие значения $\sigma_S$ за счет образования фаз литий-цинкового феррита (рисунок 5.29), имеющего более высокую намагниченность по сравнению с литиевым ферритом, основное образование которого можно видеть в РТ синтезированныз образцах из исходных реагентов. Однако, обратная картина наблюдается для LiTi феррита, поскольку введение ионов титана в решетку литиевой шпинели уменьшает намагниченность ферритов.

При более высокой температуре синтеза, равной 750 °С, происходят конкурирующие процессы образования как чистого литиевого феррита, так и литий-замещенных фаз, скорость образования которых высока. Поэтому можно наблюдать некоторые флуктуации в поведении кинетических кривых, особенно это заметно для LiTi феррита (рисунок 5.33).

Таким образом, измерения намагниченности насыщения также подтверждают наличие эффекта ускоренного образования ферритовых фаз при комплексном высокоэнергетическом воздействии, включающего и механическую активацию исходных реагентов и обжиг в пучке высокоэнергетических электронов.

### 5.3 Твердофазное образование литий-замещенных ферритов в условиях нагрева электронными пучками импульсного и непрерывного действия

В данном разделе представлен сравнительный анализ результатов синтеза ферритов различного состава при нагреве в высокоэнергетических электронных пучках импульсного и непрерывного действия.

Радиационно-термический синтез образцов проводился при температуре 750 °С и времени изотермической выдержки 60 мин на ускорителях электронов двух типов: ЭЛВ-6

(непрерывный пучок электронов) и ИЛУ-6 (импульсный пучок электронов). Методика РТ синтеза подробно описана в разделе 2.4.

На рисунках 5.34 и 5.35 представлены рентгеновские дифрактограммы для образцов LiTi и LiTiZn ферритов, характеризующих исходные смеси реагентов после их механической активации и образцов, синтезированных РТ методом на ускорителях разных типов.

Согласно РФА данным кристаллическая структура синтезированных образцов представляет собой однофазную шпинель с параметрами решетки, представленными в таблице 5.8. Полученные значения соответствуют параметрам решетки для соответствующих ферритов и незначительно отличаются в образцах, синтезированных с помощью разных ускорителей. Более детальное сравнение пика (311) для данных ферритов также приведено на рисунках 5.34 и 5.35. Для образцов, синтезируемых на ИЛУ, наблюдается небольшое уширение пика отражения (311), которое, согласно значениям параметров ОКР (см. таблицу 5.8), является незначительным.

Подобные дифрактограммы были получены и для LiZn ферритов. Результаты также показали незначительные отличия в полученных РФА данных для образцов, синтезированных в условиях нагрева электронными пучками импульсного и непрерывного действия.

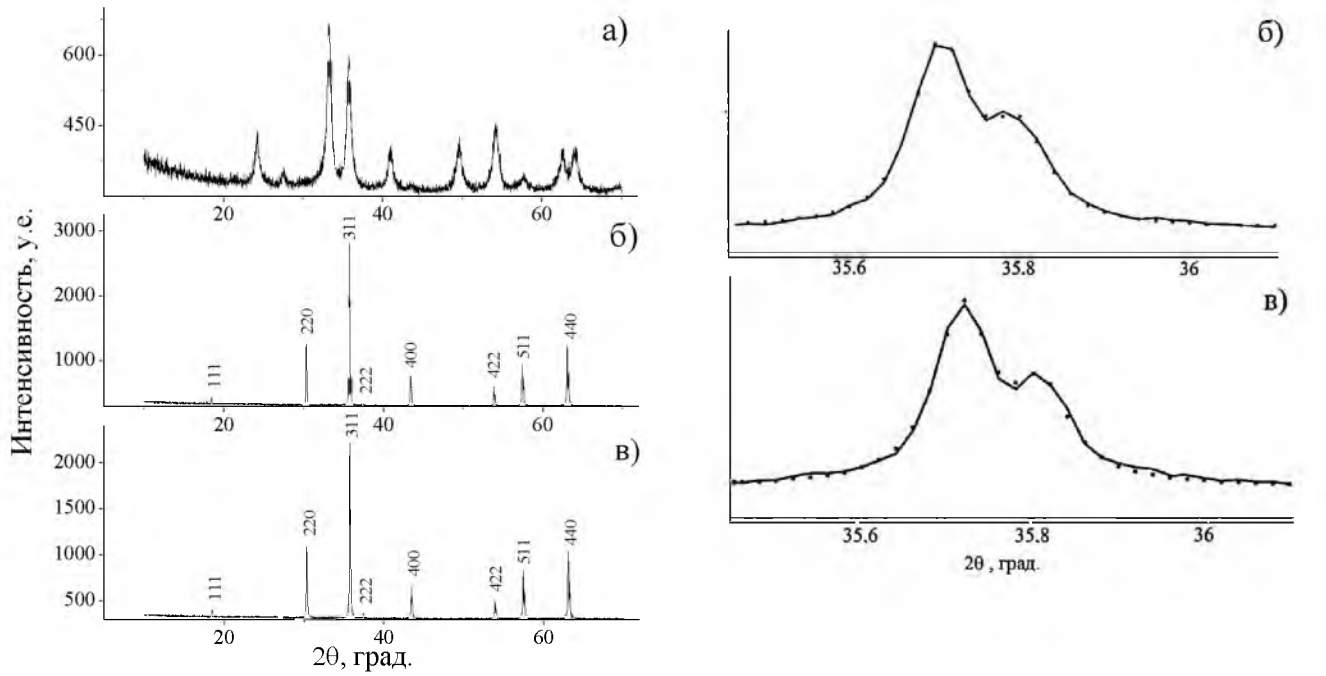



Рисунок 5.34 – Дифрактограммы феррошпинели состава $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$: смесь реагентов после МА (а); образцы после РТ синтеза в ИЛУ (б) и ЭЛВ (в)

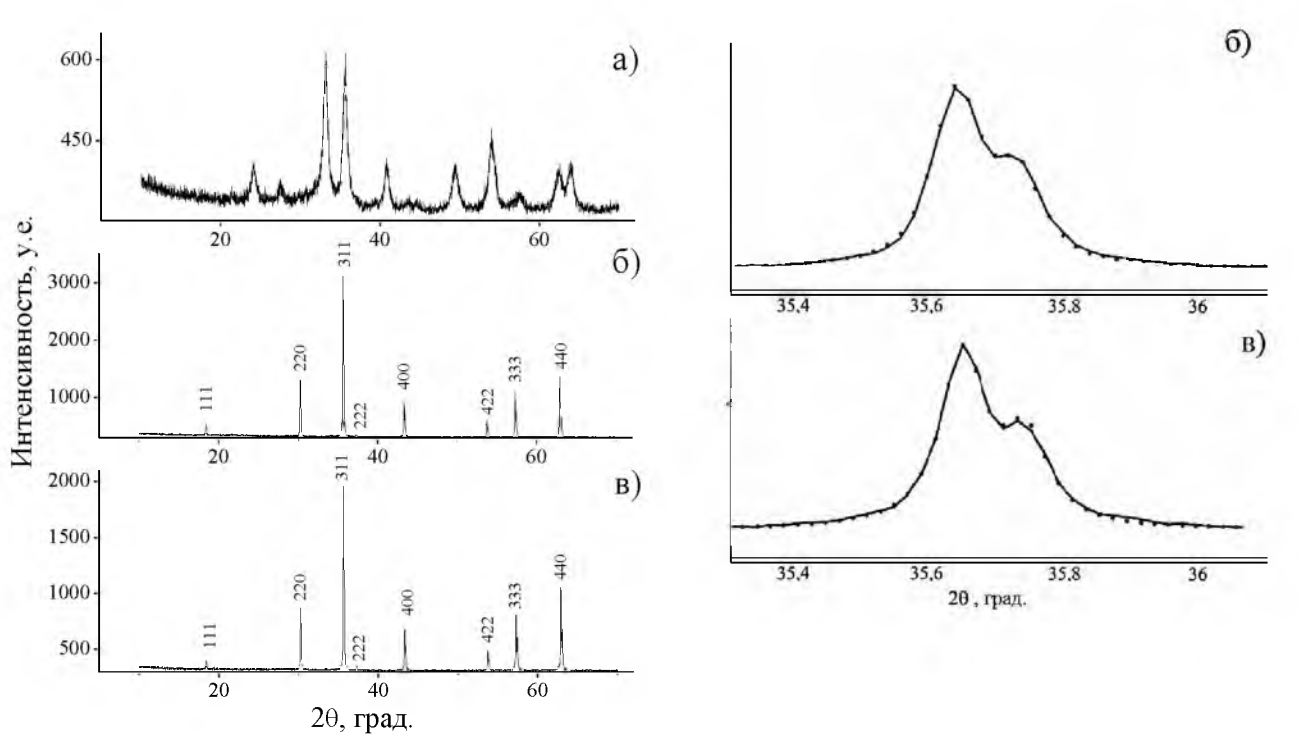



Рисунок 5.35 – Дифрактограммы феррошпинели состава $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}O_4$: смесь реагентов после МА (а); образцы после РТ синтеза в ИЛУ (б) и ЭЛВ (в)

Таблица 5.8 – Параметры ферритов, синтезированных в пучке электронов на ускорителях ИЛУ и ЭЛВ при 750 °С в течение 60 минут

| Состав | Тип пучка | Параметр решетки, Å | ОКР, нм | $T_C$, °С | $\sigma_S$, Гс·см$^3$/г | $H_A$, Э |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | ИЛУ | 8.332 | 168 | 632 | 64.5 | - |
| | ЭЛВ | 8.332 | 180 | 634 | 66.2 | - |
| $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ | ИЛУ | 8.335 | 175 | 501 | 79.0 | 480 |
| | ЭЛВ | 8.334 | 180 | 501 | 81.3 | 479 |
| $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ | ИЛУ | 8.336 | 182 | 534 | 51.4 | 324 |
| | ЭЛВ | 8.335 | 190 | 531 | 50.1 | 296 |
| $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$ | ИЛУ | 8.359 | 130 | 284 | 37.7 | - |
| | ЭЛВ | 8.360 | 161 | 273 | 37.0 | - |

Детальный анализ изображений структуры LiTi феррита, полученных методами СЭМ и АСМ (рисунок 5.36), показал, что средний размер частиц синтезированного порошка феррита составляет примерно 250 нм, что выше значения ОКР по результатам РФА анализа. Поскольку вблизи границы кристаллит может иметь аморфное строение, то реальный размер ОКР будет меньше, чем размер самого кристаллита.

Термомагнитометрический анализ, результаты которого представлены на рисунке 5.37, также был применен для оценки магнитных фазовых переходов в синтезированных ферритах.

а) б)

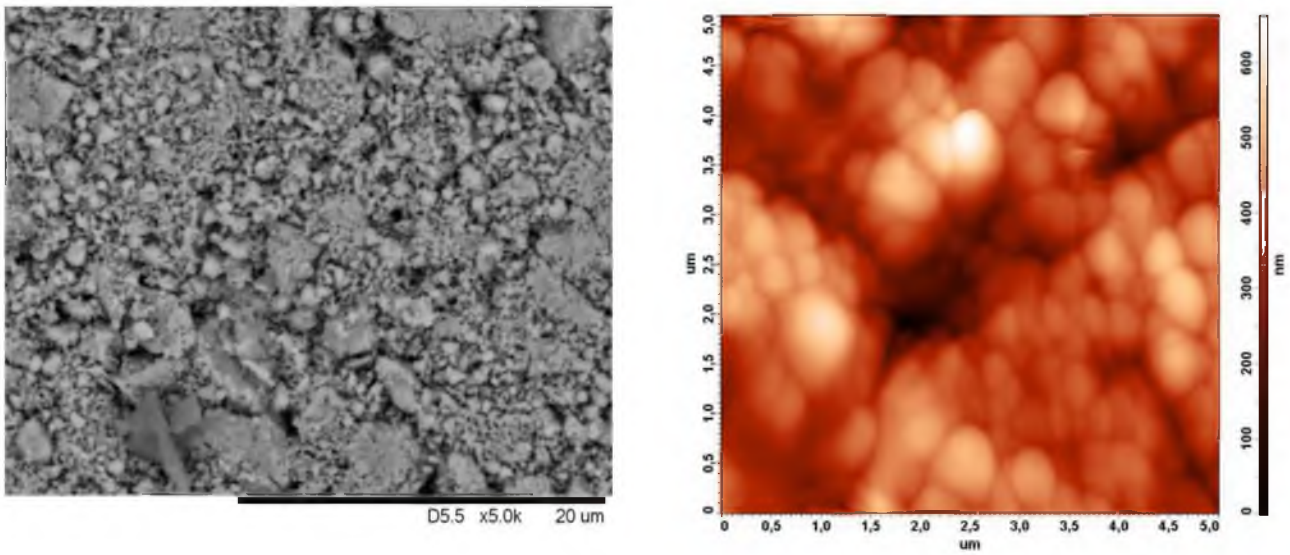



Рисунок 5.36 – Изображения структуры синтезированного LiTi феррита, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (а) и атомно-силовой микроскопии (б)

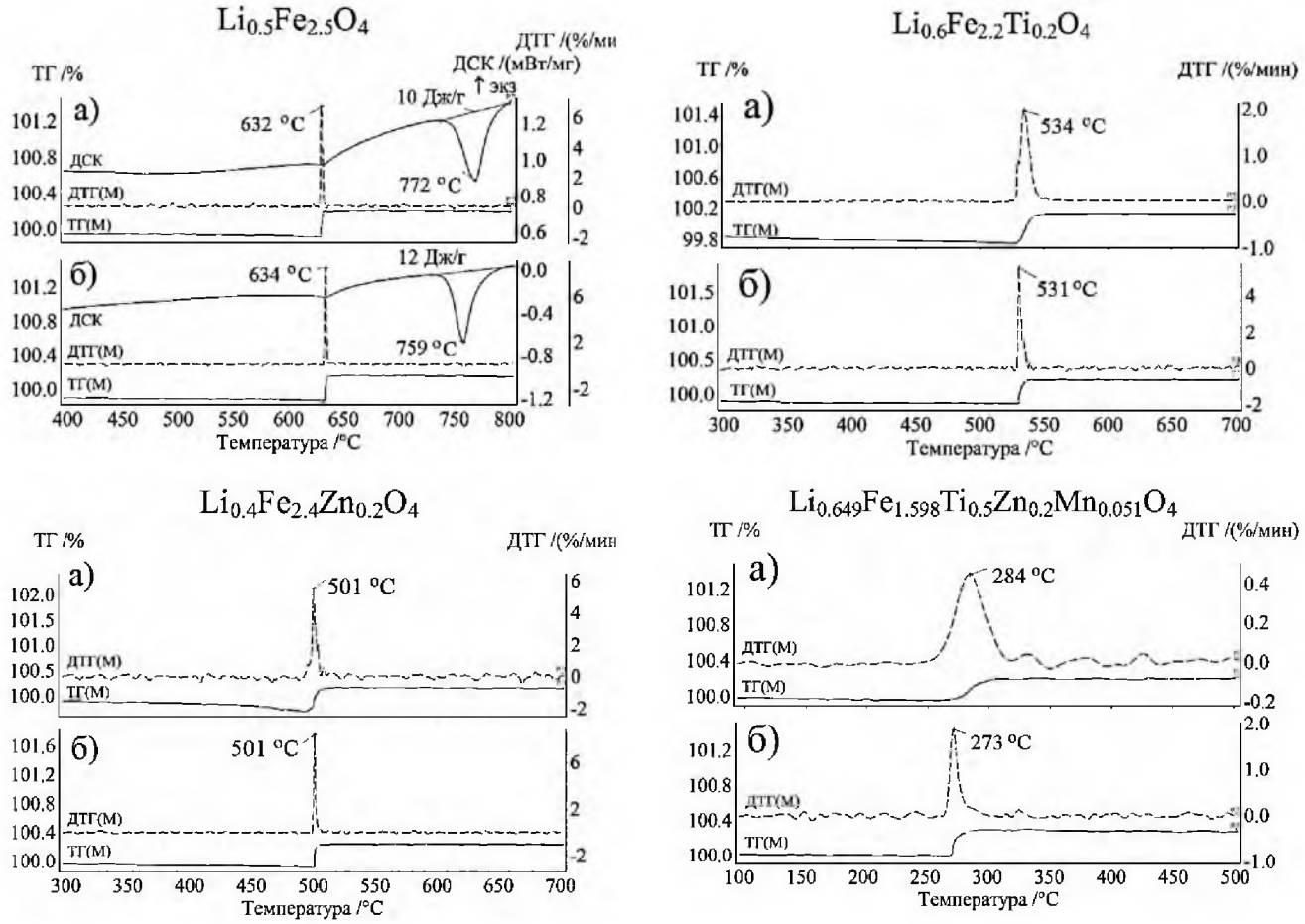



Рисунок 5.37 – Термомагнитометрический анализ ферритовых образцов после РТ синтеза в ИЛУ (а) и ЭЛВ (б)

Из рисунка 5.37 видно, что температура Кюри образцов, синтезированных разными электронным пучком, несколько отличается друг от друга, но полученные значения соответствуют температурам Кюри контрольных образцов (рисунок 2.21) в пределах экспериментальной ошибки. Однако, более высокая интенсивность ДТГ пиков и меньшая их полуширина в образцах, синтезированных на ЭЛВ, указывает на более высокую гомогенность по фазовому составу данных образцов, по сравнению с образцами, синтезированными с помощью ИЛУ.

Результаты измерения намагниченности насыщения для рассматриваемых ферритов (см. таблицу 5.8) показали большие значения $\sigma_S$ у образцов Li и LiZn ферритов, синтезированных на ЭЛВ. И наоборот, немного более низкие значения $\sigma_S$ наблюдаются у образцов LiTi и LiTiZn ферритов, синтезированных на этом же ускорителе, вследствие образования литий-титановых ферритов, обладающие более низкой намагниченностью. Все полученные значения близки к номинальным рабочим характеристикам намагниченности насыщения для исследуемых в работе ферритов.

### 5.4 Выводы по главе 5

1. Получены закономерности процесса синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов смесей исходных реагентов в температурном интервале (600–750) °С и времени изотермической выдержки при определенной температуре до 120 минут. Для выявления радиационных эффектов проведены исследования по получению ферритов при традиционном термическом нагреве в лабораторной печи.

2. С помощью рентгенофазового и термического анализов, а также измерений намагниченности насыщения установлено, что скорость образования ферритов зависит, как от предыстории порошковых реагентов (предварительное компактирование порошков или их механическое активирование), так и от температуры и времени синтеза, а также от вида обжига [327-352].

3. Можно заключить, что во всем интервале температур (600–750) °С формирование шпинельных фаз литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях нагрева пучком высокоэнергетических электронов смесей исходных реагентов проходит со значительно более высокой скоростью, чем при традиционном термическом обжиге, что проявляется в более быстром преобразовании исходных реагентов в шпинельные ферритовые фазы и увеличении намагниченности образцов [327-338].

4. Независимо от вида обжига, включение процедуры предварительного компактирования образцов позволяет ускорить процесс получения ферритов. Однако в рассматриваемом интервале температур почти все синтезированные образцы содержат в своем составе остатки непрореагировавших до конца исходных реагентов, особенно значительное количество оксида железа. Только образцы, синтезированные при электронном нагреве при температуре 750 °С и длительной выдержке 120 минут, показали наличие в своем составе только шпинельные фазы, связанные с основным образованием литиевого феррита при синтезе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ или слаболегированных форм литиевого феррита при синтезе литий-замещенных ферритов. Однако намагниченность насыщения таких образцов оказалась ниже по сравнению с намагниченностью контрольных образцов [339, 340].

5. Кривые накопления шпинельных фаз при синтезе ферритов, как из порошковых реагентов, так и из компактированных порошков, имеют одинаковый вид для всех рассматриваемых в работе ферритообразующих систем. При невысокой температуре синтеза 600 °С при термическом обжиге концентрация ферритовой фазы растет с увеличением времени синтеза медленно. При радиационно-термическом обжиге синтез при данной температуре приводит к более высоким концентрациям фаз чистого и слаболегированного литиевого феррита, а также к образованию фаз, близких по составу к моноферритам цинка или титана. При более высоких температурах синтеза накопление шпинельных фаз имеет вид кривых с насыщением. При температурах синтеза 700 и 750 °С период быстрого накопления шпинельных фаз смещается на неизотермический участок разогрева смеси. Именно на этой стадии синтеза сильнее всего проявляется радиационный эффект интенсификации процесса ферритоообразования, характерный для всех исследуемых в работе ферритовых систем [341-343].

6. Предварительная механическая активация порошковых смесей реагентов значительно ускоряет процесс получения ферритов, как при традиционном термическом обжиге, так и при нагреве в пучке высокоэнергетических электронов. При этом количество образовавшихся шпинельных фаз при обоих видах обжига зависит от условий механической активации. Увеличение энергонапряженности помола при механическом измельчении в планетарной мельнице порошковых реагентов приводит к увеличению концентрации синтезированных ферритов [344-348].

7. Результаты синтеза ферритов из механоактивированных порошков показали, что при температурах синтеза (600–700) °С и практически при всех временах изотермической выдержки в образцах все еще наблюдаются остатки непрореагировавшего оксида железа. Однако, с увеличением времени синтеза до 750 °С на дифрактограммах уже можно наблюдать

полное отсутствие отражений от $Fe_2O_3$. Термомагнитометрический анализ показал разную степень гомогенности по фазовому составу синтезированных тем или иным видом обжига образцов. Образцы литий-цинковых и литий-титановых ферритов, синтезированные термическим обжигом, характеризуются наличием целого набора промежуточных литий-замещенных фаз с разными температурами Кюри, что говорит о низкой степени гомогенности по фазовому составу таких образцов. В то же время ферриты, синтезированные в пучке высокоэнергетических электронов при температуре 750 °С, при достижении времени изотермической выдержки 60 минут уже характеризуются однофазными составами с температурами Кюри, близкими к заданным при смешивании реагентов составам [344-348].

8. Показано, что процесс синтеза литий-замещенных ферритов в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком, также как и в случае традиционного термического синтеза, проходит через образование промежуточных шпинельных фаз, включая фазу чистого литиевого феррита. Таким образом, можно предположить, что нагрев электронами ферритовых порошков ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой при синтезе, интенсифицируя процесс получения ферритов [341-344].

9. Однако, при одинаковых температурно-временных режимах скорость образования литий-титановых ферритов ниже, чем литий-цинковых. Несмотря на высокую скорость начального участка протекания реакции взаимодействия между исходными реагентами с образованием переходных фаз титанатов лития и литиевого феррита, в исследованном интервале температур и длительностей обжига дальнейшее взаимодействие титанатов лития с оксидом железа и литиевом ферритом с образованием шпинельных фаз литий-титанового феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ протекает заметным образом только в условиях радиационно-термического воздействия [341-344].

10. В случае синтеза ферритов из механоактивированных реагентов полученные для них кинетические зависимости накопления шпинельных фаз также можно охарактеризовать наличием двух стадий, соответствующих процессу быстрого образования шпинельной фазы при небольших временах синтеза и стадии дальнейшего медленного накопления феррита. При радиационно-термическом обжиге, высокоскоростная стадия образования ферритов практически полностью сдвигается на неизотермический участок нагрева [349-350].

11. С помощью кинетического анализа зависимостей накопления шпинельных фаз при синтезе ферритов, проведенного путем аппроксимации экспериментальных точек концентрационных кривых формально-кинетическим уравнением, были построены температурные зависимости скорости образования ферритов в разных условиях.

12. Показано, что возрастание скорости образования ферритов в условиях высокоэнергетического электронного облучения обусловлено существенным снижением энергии активации процесса синтеза в (1.6–1.8) раз и уменьшением предъэкспоненциального множителя на (2–3) порядка в случае использования немеханоактивированных реагентов как в Т, так и в РТ режимах. При использовании воздействий, включающих механическую активацию с последующим нагревом высокоэнергетическим пучком, $E_a$ уменьшается в (3–5) раз, а предъэкспоненциальный множитель на (4–6) порядков.

13. При нагреве электронным пучком в материале создается большая концентрация свободных электронов. Поэтому, понижение эффективной энергии активации при РТ обжиге можно объяснить кратковременным понижением заряда таких катионов, как $Fe^{3+}$ и $Ti^{4+}$, приводящее к уменьшению энергии их электростатического взаимодействия с окружающими анионами (т.е. уменьшению маделунговской составляющей энергии связи) и таким образом повышению подвижности этих ионов и ускорению реакции в целом.

14. Радиационно-термический синтез литиевых и литий-замещенных ферритов с помощью ускорителей электронов различных типов (непрерывный или импульсный) позволяет получать литиевые и литий-замещенные ферриты сложного состава при 750 °С в течение (60–120) минут. Этот вывод подтверждается рентгеноструктурным анализом, высокими значениями удельной намагниченности и температуры Кюри синтезированных образцов. Указанный режим синтеза характеризуется значительно более низкой температурой по сравнению с традиционным термическим синтезом, где используются температуры (900–1000) °С и время синтеза более 10 часов [351-352].

15. В целом, исследования показали, что использование двух типов высокоэнергетического электронного нагрева (импульсного или непрерывного) расширяет возможность использования радиационно-термической технологии для производства литий-замещенных ферритов.

# Глава 6 Получение литиевой ферритовой керамики при механических и электронно-пучковых воздействиях

В настоящей главе рассматриваются закономерности процесса спекания и свойства литиевых и литий-замещенных ферритов, полученных в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов. Для сравнения были проведены исследования образования ферритовой керамики при традиционном термическом обжиге при одинаковых температурно-временных режимах.

Известно, что ферритовую керамику традиционно получают в два этапа, включающие предварительный синтез ферритовых порошков, подробно рассмотренный в 3 главе, и высокотемпературное спекание ферритовой керамики. В 4 главе было показано, что предварительная механическая обработка порошковых реагентов в планетарной мельнице приводит не только к их измельчению и гомогенизации, а также к их активации, которая приводит к ускорению физико-химических процессов между реагентами. Также было показано в 5 главе, что последующий нагрев таких порошков высокоэнергетическим электронным пучком значительно увеличивает их реакционную способность и делает возможным получение литиевых и литий-замещенных ферритов при значительно более низких температурах по сравнению с традиционным методом.

С учетом полученных и представленных выше закономерностей процесса синтеза ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, было предположено, что ферритовую керамику можно получить в один этап. Поэтому, в данной главе рассматриваются процессы получения керамических образцов как двухэтапным, так и одноэтапным методами. Для этих целей в экспериментах использовались как синтезированные ранее ферритовые порошки, так и смеси исходных реагентов, предварительно механически активированные в планетарной мельнице. Перед проведением спекания образцы компактировались под давлением 200 МПа для придания образцам необходимой формы для дальнейших исследований.

## 6.1 Влияние механической активации смеси реагентов на процесс уплотнения ферритовой керамики при термическом нагреве

В данном разделе с помощью дилатометрических измерений приведены результаты исследования влияния механической активации смеси исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO на процесс уплотнения литий-цинковой ферритовой керамики. Для этого порошок был разделен на две части, одна из которых подвергалась механической активации в планетарной мельнице АГО-2С (размольный стакан и шары из стали) в течение 60 минут при комнатной температуре с использованием скорости вращения барабана 2220 об/мин. Весовое соотношение

ферритового порошка и шаров составляло 1:10. Далее все образцы были спрессованы в форме таблеток без добавления ПВС. Плотность образцов после прессования составляла 2.7 и 3 г/см$^3$ соответственно для исходного и механоактивированного порошка.

Анализ кривых усадки образцов, компактированных из исходных смесей реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO (рисунок 6.1, кривая 1), показал, что начальный процесс спекания сопровождается небольшим линейным расширением образца до 450 °С. Более интенсивное расширение в интервале температур (500–720) °С связано с термическим разложением карбоната лития с выделение $CO_2$, как было показано ранее ТГ/ДСК анализом (рисунок 4.28). Далее происходит процесс интенсивной усадки образца с температуры 750 °С, скорость которой замедляется на изотермической стадии спекания.

Анализ кривых усадки образцов, компактированных из механоактивированных смесей реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO (рисунок 6.1, кривая 2), показал, что процесс уплотнения образца начинается при значительно более низкой температуре 400 °С с небольшой скоростью вплоть до 900 °С, после чего следует более интенсивная усадка.

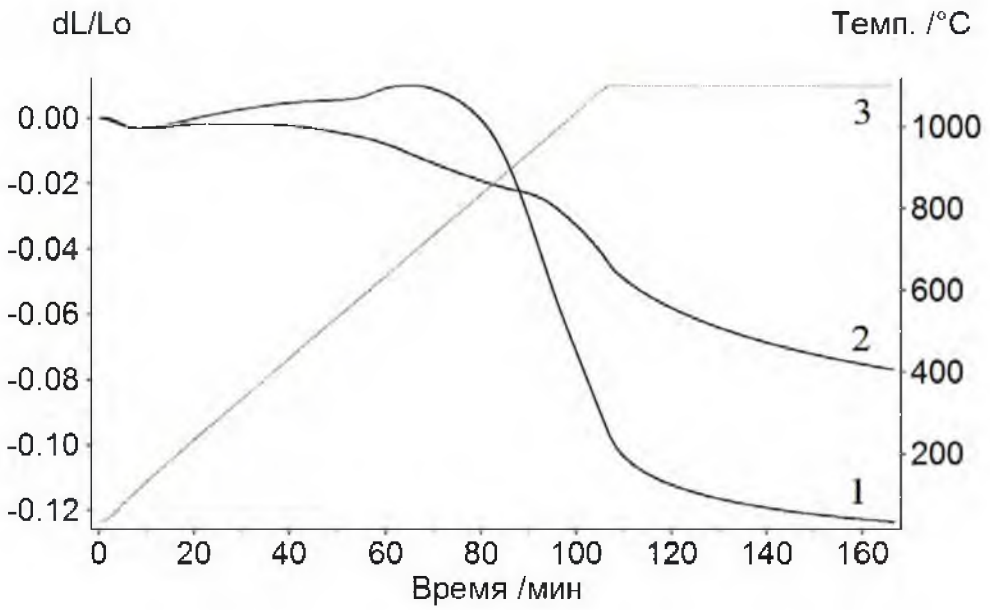



Рисунок 6.1 – Кривые усадки при спекании в дилатометре компактированных образцов на основе исходной (кривая 1) и механоактивированной (кривая 2) смеси исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO при температурной программе (кривая 5)

Из рисунка 6.1 также видно, что конечная усадка образца из исходного порошка выше, чем для порошка после МА. Так как начальная плотность образцов после прессования была различна, то и конечная усадка образцов отличается. Однако, достигаемая плотность после спекания равна 3.96 и 4.09 г/см$^3$ соответственно для образцов, изготовленных из исходного и механоактивированного порошка. Результаты свидетельствуют о большей плотности

ферритовых образцов, предварительно подвергнутых механическому измельчению в планетарной мельнице.

Известно, что кристаллический порошок перед спеканием представляет собой неравновесную систему, в которой имеются большие поры, открытые поверхности раздела между частицами. Очевидно, что движущей силой спекания на начальной стадии является избыточная поверхностная энергия частиц.

В исходном порошке площадь контактов между частицами в основном состоит из трещин, микропор, пустот. Начальный процесс спекания будет сопровождаться интенсивным увеличением площади контакта между частицами, и таким образом значительной усадкой прессованного образца.

В механически активированном и спрессованном порошке с большой развитой поверхностью контактов между реагентами контакты между частицами осуществляются на атомном уровне. Поэтому в таком образце процесс уплотнения может начаться раньше, минуя первую стадию уменьшения расстояния между частицами.

Промежуточная стадия спекания характеризуется припеканием частиц в местах контактов, формированием сетки границ зерен и уменьшением пористости. При более равномерном распределении пор, характерном для гомодисперсной порошковой системы, к коим относится механически обработанный порошок, происходит равномерное уплотнение пористого тела и увеличение его плотности. К тому же при механической обработке в результате пластической деформации твердых частиц увеличивается их избыточная поверхностная энергия, что может ускорить процессы скольжения по границам зерен на начальной стадии и уменьшения пористости на промежуточной стадии спекания.

Таким образом, результаты показали, что предварительная механическая активация смеси исходных реагентов влияет на процесс уплотнения ферритовых пресс-заготовок при их спекании, увеличивая плотность готовой ферритовой керамики.

## 6.2 Влияние механического измельчения синтезированных ферритовых порошков на структуру и свойства литиевых ферритов

В данном разделе приведены результаты исследования влияния механической обработки в шаровых мельницах различных производителей синтезированных порошков литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ на формирование структуры и свойств литиевой ферритовой керамики.

Механическое измельчение ферритового порошка осуществлялось с помощью шаровых мельниц SPEX 8000M (размольный стакан и шары из карбида вольфрама) и Fritsch Pulverisette 7 (размольный стакан и шары из стали диаметром 1 мм или из диоксида циркония диаметром 0.1 мм) в течение (30–120) минут при комнатной температуре с использованием скорости

вращения барабана 1100 об/мин. Весовое соотношение ферритового порошка и шаров составляло 1:15. Помол производился без добавления (сухой помол) и с добавлением (мокрый помол) изопропилового спирта. После каждого этапа измельчения проводился анализ размера частиц методом лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus. Спекание спрессованных образцов проводилось в дилатометре DIL 402 C при постоянной скорости нагрева и последующей изотермической выдержке при температуре 1050 °C в течение 2 часов.

На рисунке 6.2 представлены изображения микроструктуры порошка литиевого феррита до и после его механического измельчения в SPEX 8000M. Данные исследования были проведены на микроскопе Supra 50 VP. Для этого порошок был нанесен на поверхность проводящего углеродного скотча и исследован методом сканирующей электронной микроскопии.

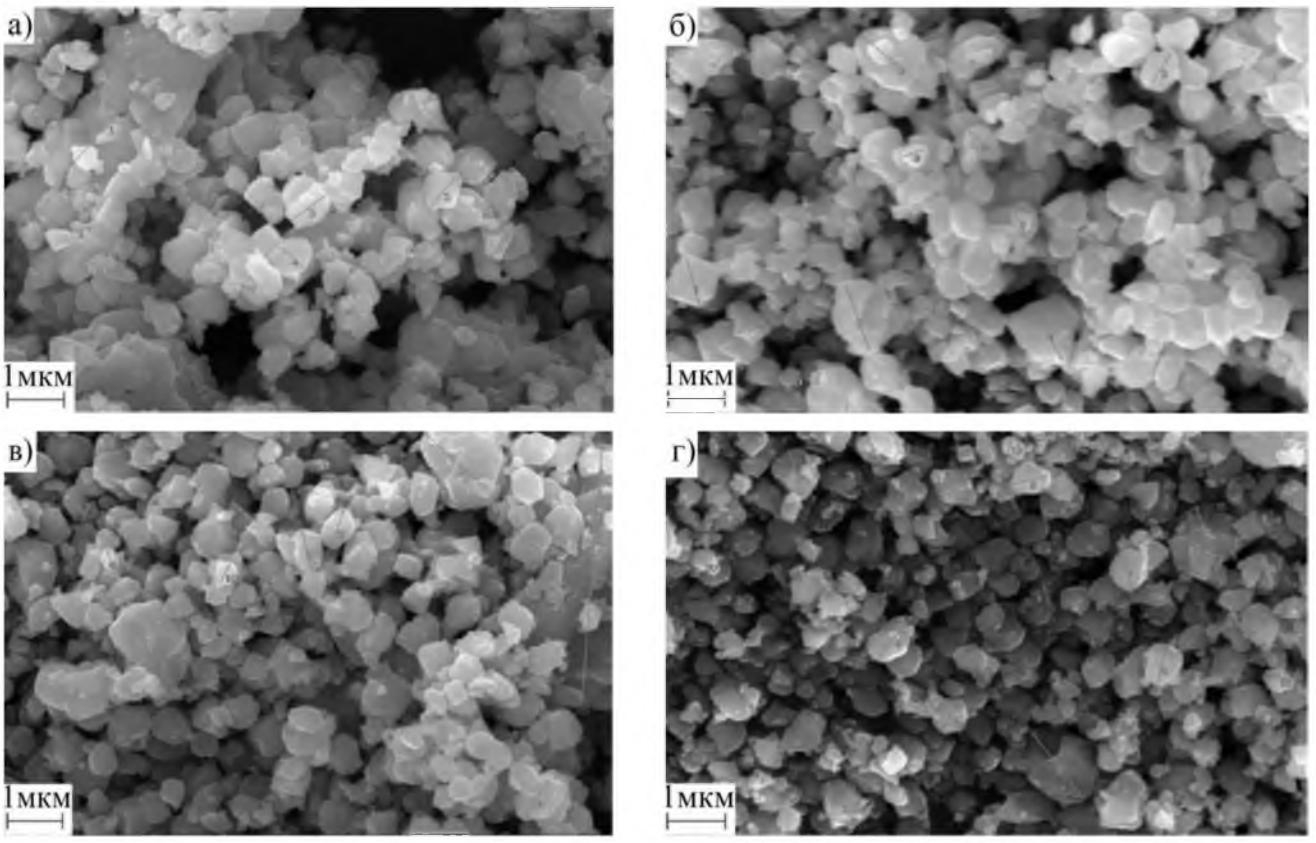



Рисунок 6.2 – СЭМ изображения для исходных порошков литиевого феррита (а) и после их механического измельчения в течение 30 (б), 60 (в) и 120 (г) минут с помощью мельницы SPEX 8000M

Анализ показал, что обработка ферритового порошка приводит к небольшому уменьшению размера частиц и более высокой однородности частиц по размерам. Для исходного порошка средний размер частиц, измеренный из СЭМ изображений методом

секущих, составил 0.59 мкм. После измельчения в течение 30, 60 и 120 минут, средние размеры частиц составили 0.57, 0.54 и 0.42 мкм соответственно.

Результаты измерения распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции, приведенные на рисунке 6.3 и в таблице 6.1, также показали более узкое мономодальное распределение частиц по размерам после его механического измельчения. Однако, средний размер частиц, измеренный методом лазерной дифракции (таблица 6.1 для $D_{50}$), оказался несколько выше по сравнению с СЭМ анализом, но данный параметр также уменьшается с увеличением продолжительности измельчения.

Таким образом, результаты исследования показали, что механическое измельчение литиевого ферритового порошка в сухом виде с помощью шаров из карбида вольфрама приводит к незначительному уменьшению размеров частиц.

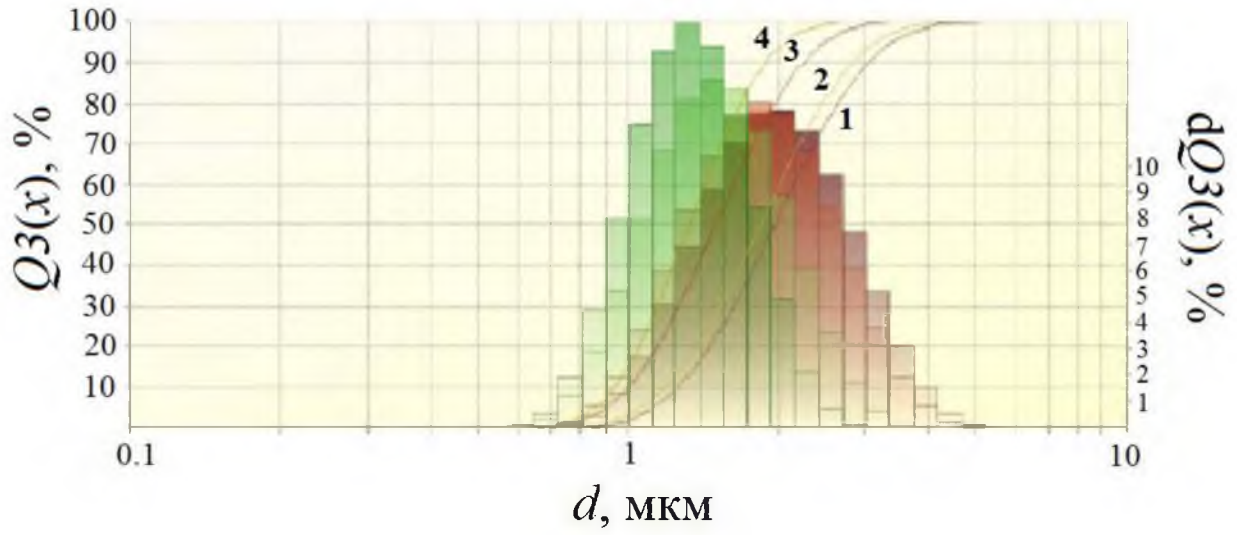



Рисунок 6.3 – Дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам: исходный порошок литиевого феррита (1) и после его механического измельчения в мельнице SPEX 8000M течение 30 (2), 60 (3) и 120 (4) минут

Таблица 6.1 – Распределение частиц по размерам ферритового порошка, измельченного в мельнице SPEX 8000M при разных временах

| Время помола | $D_{10}$, мкм | $D_{50}$, мкм | $D_{90}$, мкм |
|---|---|---|---|
| – | 1.28±0.02 | 1.95±0.02 | 3.00±0.10 |
| 30 минут | 1.13±0.09 | 1.80±0.06 | 2.88±0.04 |
| 60 минут | 1.00±0.01 | 1.54±0.05 | 2.38±0.18 |
| 120 минут | 1.90±0.05 | 1.32±0.02 | 1.91±0.03 |

Дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для образцов, механически измельченных в мельнице Fritsch Pulverisette 7, показано на рисунке 6.4. Результат обработки данных, представленный в таблице 6.2, показал, что при измельчении в данном активаторе с использованием как стальных, так и циркониевых шаров идут более интенсивные процессы измельчения порошка. Вдобавок, применение помола во влажной среде приводит к увеличению дисперсности порошка, а использование мелких циркониевых шаров сдвигает размер частиц в ультрадисперсный диапазон.

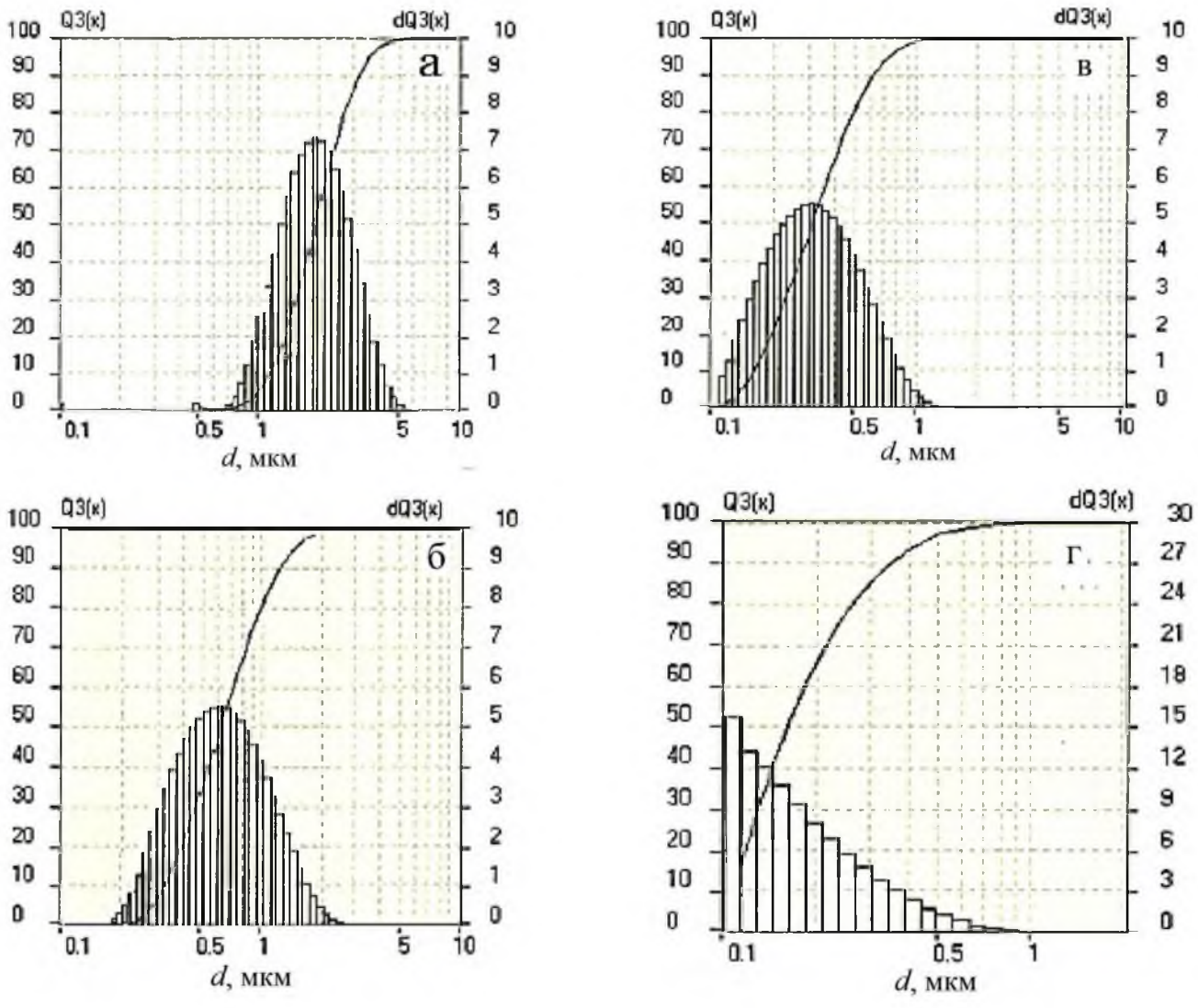



Рисунок 6.4 – Дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для исходного порошка (а), после его механического измельчения в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 стальными (б, в) и циркониевыми (г) шарами без добавления (б) и с добавлением (в, г) изопропилового спирта

Таблица 6.2 – Распределение частиц по размерам ферритового порошка в зависимости от режима измельчения в мельнице Fritsch Pulverisette 7

| Образец | Материал шаров | Вид помола | $D_{10}$, мкм | $D_{50}$, мкм | $D_{90}$, мкм |
|---|---|---|---|---|---|
| ЛФ | – | – | 1.21±0.02 | 2.11±0.02 | 3.23±0.03 |
| ЛФ_МА_СС | сталь | сухой | 0.33±0.01 | 0.61±0.02 | 1.25±0.05 |
| ЛФ_МА_СМ | сталь | мокрый | 0.16±0.01 | 0.31±0.01 | 0.61±0.02 |
| ЛФ_МА_ЦМ | диоксид циркония | мокрый | 0.09±0.01 | 0.16±0.01 | 0.34±0.02 |

Кривые усадки при спекании в дилатометре компактированных образцов представлены на рисунке 6.5. Анализ показал, что с уменьшением среднего размера частиц порошка, начальная температура усадки уменьшается на 150 °С для образца ЛФ_МА_СС и на 300 °С для образца ЛФ_МА_СМ, а скорость уплотнения образцов увеличивается. Также можно заметить практически отсутствие при нагреве расширения образцов, изготовленных из порошков механически измельченных мокрым помолом. Вдобавок, образец ЛФ_МА_ЦМ уже при температуре 300 °С начинает уплотняться в два этапа с основной усадкой в интервале (600–1050) °С.

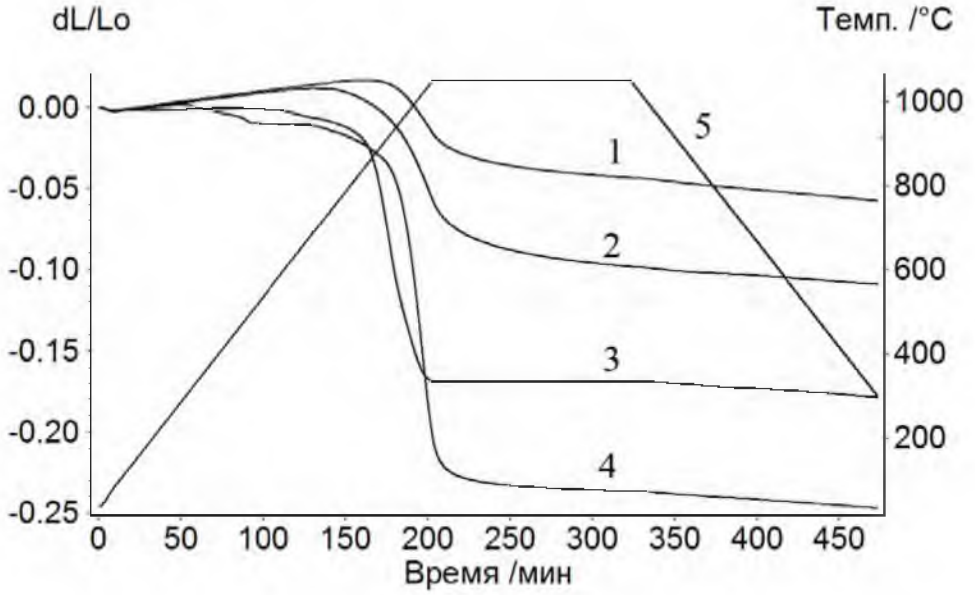



Рисунок 6.5 – Кривые усадки при спекании в дилатометре компактированных образцов литиевого феррита: 1 – ЛФ; 2 – ЛФ_МА_СС; 3 – ЛФ_МА_СМ; 4 – ЛФ_МА_ЦМ; 5 – температурная кривая

Результаты свидетельствуют о значительно большей конечной усадке ферритовых образцов, предварительно подвергнутых механическому измельчению в планетарной мельнице. И чем меньше средний размер порошинок, тем лучше спекается феррит.

Результаты анализа плотности, полученной на основе гидростатического взвешивания, подтвердили основные закономерности усадки по дилатометрии. Значения плотности ($\rho_э$) и пористости ($\theta_п$) для всех образцов представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Экспериментальные данные основных структурных и электромагнитных характеристик ферритовых образцов

| Образец | Фазовый состав | Концентрация | $\rho_э$ | $\theta_п$ | $D$ | $\sigma_S$ | $T_C$, | $\rho$ при 20°C, |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | вес.% | г/см$^3$ | % | мкм | Гс·см$^3$/г | °C | Ом·см |
| ЛФ | α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 100 | 3.88 | 18.3 | – | 54.6 | 631 | $4.2\cdot10^8$ |
| ЛФ_МА_СС | α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 100 | 4.33 | 9.1 | 1.4 | 55.0 | 628 | $1.0\cdot10^7$ |
| ЛФ_МА_СМ | α– $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$<br>β– $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$<br>$Fe_2O_3$ | 3.8<br>77.1<br>19.1 | 4.63 | 4.3 | 2.5 | 51.2 | 607 | $1.0\cdot10^6$ |
| ЛФ_МА_ЦМ | α– $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$<br>β– $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$<br>$ZrO_2$ | 6.6<br>49.9<br>43.5 | 4.90 | 8.4 | 0.5 | 26.4 | 618 | $2.0\cdot10^7$ |

На рисунке 6.6 приведены рентгенограммы для спеченных образцов. Исходный феррит характеризуются основным наличием упорядоченной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (рисунок 6.6а) с параметром решетки $a$=8.336 Å, поскольку отмеченные отражения при 2θ ≈ 15°, 23° и 26° соответствуют только упорядоченному α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Для ферритовой керамики ЛФ_МА_СС анализ также показал основное содержание α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Однако для образца ЛФ_МА_СМ интенсивности основных сверхструктурных рефлексов при 2θ ≈ 15°, 23° и 26° сильно уменьшаются, что говорит об образовании неупорядоченной фазы феррита β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Полученное значение параметра решетки для данной фазы $a$=8.331 Å соответствует литературным данным, представленным в [161, 353]. Для этого образца также было обнаружено, что пик при 33° соответствует оксиду железа, которое составляет около 19 вес.%.

Из РФА анализа для образца ЛФ_МА_ЦМ следует, что такие образцы содержат не только фазу литиевого феррита, но и фазу диоксида циркония с почти половинным содержанием.

Микроструктурный анализ для таких образцов представлен на рисунке 6.7. Согласно микроструктурному анализу для исходного феррита наблюдается коалесценция частиц порошка и высокая пористость, что указывает на незавершенный процесс спекания этого образца.

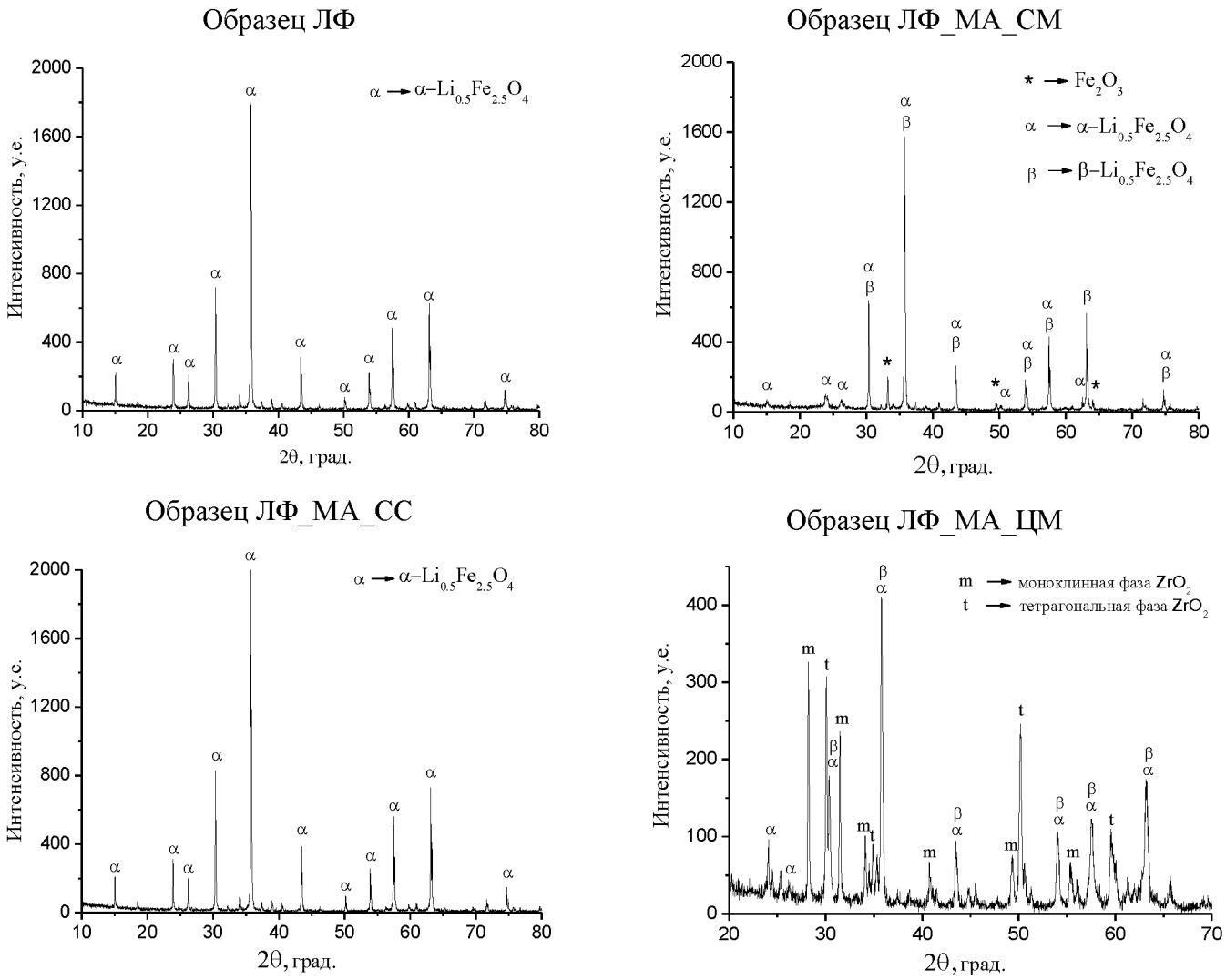



Рисунок 6.6 – Дифрактограммы образцов литиевого феррита, спеченных из порошка с различной предысторией

В то же время образец ЛФ_МА_СС имеет хорошо развитую мелкозернистую поликристаллическую структуру со средним размером зерна $D$=1.4 мкм. Этот образец характеризуется относительно высокой плотностью (91 % от $\rho_т$) и небольшой пористостью менее 10%.

Более плотная керамика (плотность 97 % от $\rho_т$) с меньшей пористостью (менее 5 %) получается, если ферритовый порошок перед спеканием подвергать механической обработке во влажной среде. Но для таких образцов ЛФ_МА_СМ наблюдается формирование более крупных зерен порядка 2.5 мкм.

Следует отметить, что такую плотную керамику практически невозможно получить для чистого феррита лития без использования примесей, которые влияют на процессы спекания феррита. Например, добавка $Bi_2O_3$, часто использующаяся для этих целей, создает

благоприятные условия для получения ферритов высокой плотности при относительно низких температурах спекания [354–358].

Микроструктурный анализ для феррита ЛФ_МА_ЦМ показывает образование двухфазной керамики, где темные и светлые зерна на микрофотографии соответствуют фазам литиевого феррита и диоксида циркония соответственно.

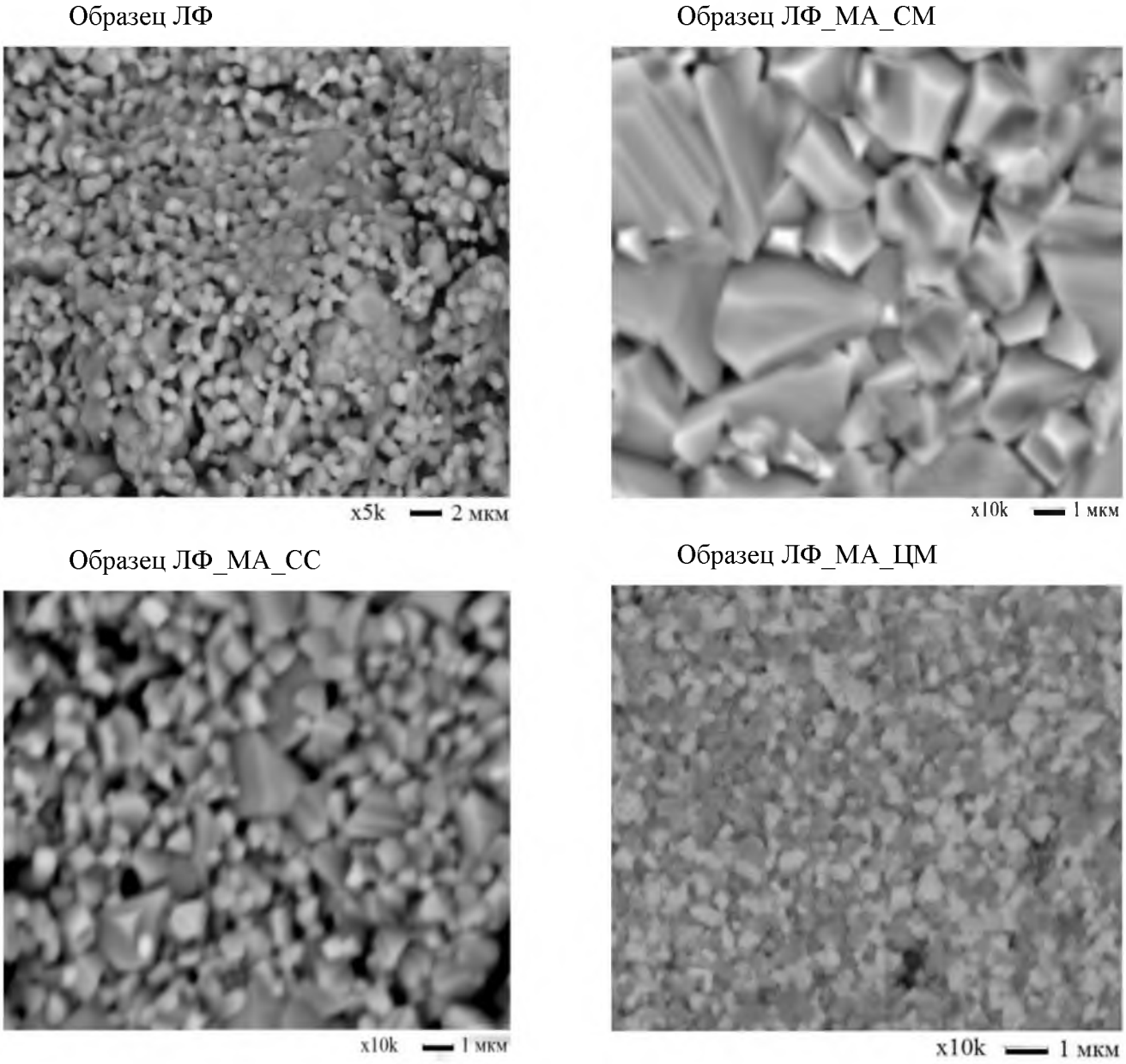



Рисунок 6.7 – СЭМ изображения для образцов литиевого феррита, спеченных из порошка с различной предысторией

Таким образом, во время механического измельчения в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония литиевый феррит загрязняется материалом шаров, что приводит к образованию композитной керамики $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4/ZrO_2$.

Дополнительно был привлечен метод термического анализа с термогравиметрическими измерениями в магнитном поле. На рисунке 6.8 показаны результаты ДСК и ТМ анализа для исследуемых образцов. Поведение кривой ДСК для образцов ЛФ и ЛФ_МА_СС типично для стехиометрического $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с высокой концентрацией упорядоченной α фазы, так как энтальпия наблюдаемого эндотермического ДСК пика при ~750 °С, связанного с фазовым переходом упорядоченной структуры феррита в неупорядоченное состояние (фазовый переход α→β), примерно равна энтальпии контрольного образца на основе α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (рисунок 2.21).

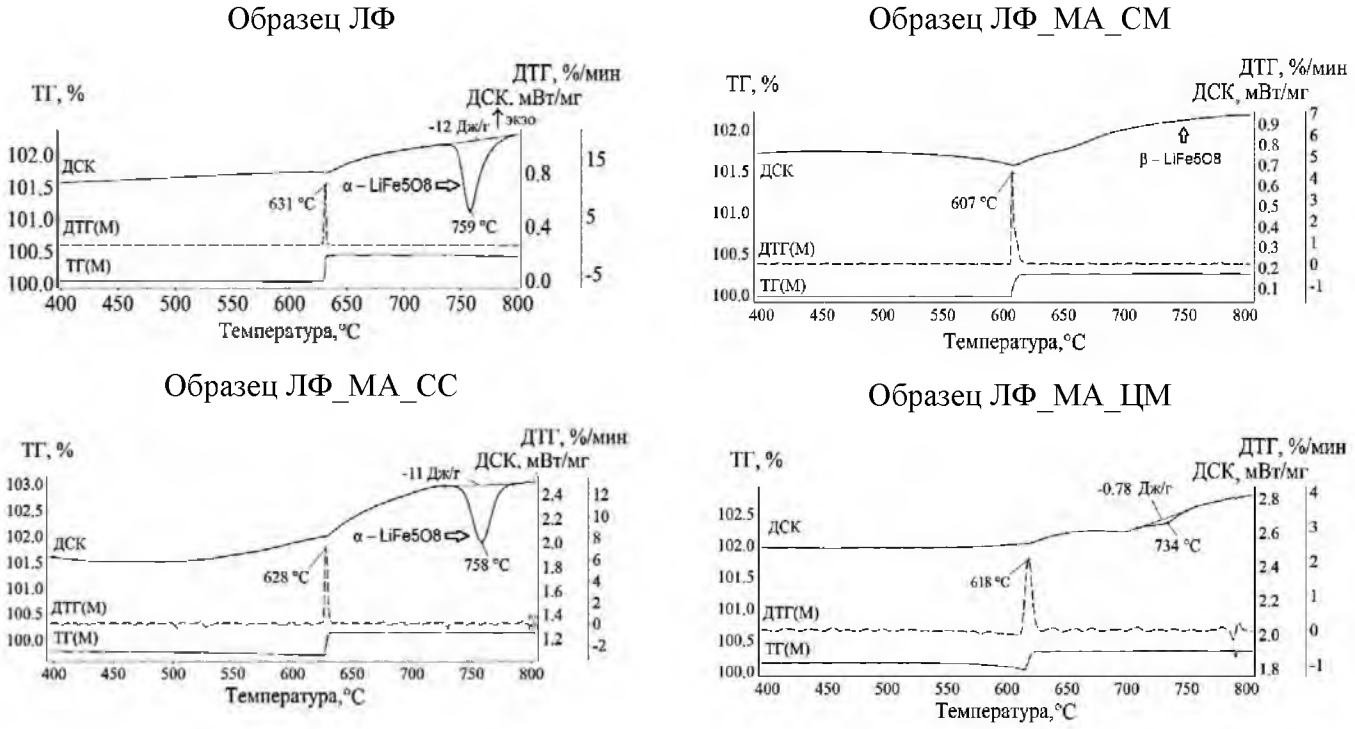



Рисунок 6.8 – ДСК и ТМ анализ для образцов литиевого феррита, спеченных из порошка с различной предысторией

Согласно исследованиям [41, 283], температура этого перехода варьируется в интервале (740–760) °С в зависимости от структуры материала, а величина энтальпии пика характеризует степень упорядочения структуры шпинели литиевого феррита. Таким образом, ферритовая керамика, полученная из ферритового порошка, предварительно механически измельченного в планетарной мельнице стальными шарами в сухом виде, характеризуется основным присутствием упорядоченной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Для образца ЛФ_МА_СМ отсутствие на кривой ДСК пика (рисунок 6.8), связанного с фазовым переходом α→β, означает образование во время спекания керамики на основе неупорядоченной фазы β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Такой же вывод можно сделать и для феррита ЛФ_МА_ЦМ, для которого на кривой ДСК наблюдается пик низкой интенсивности при температуре, близкой к фазовому переходу α→β. Согласно энтальпии пика, равной 0.78 Дж/г,

расчетное содержания фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в литиевом феррите должно составлять 6.5 вес.%. И это значение близко к результату РФА анализа, который показал содержание данной фазы 6.6 вес.% (таблица 6.3).

Для всех образцов кривая ТГ (рисунок 6.8), измеренная с применением магнитного поля, показываем скачок веса вблизи температуры Кюри, значение которой можно определить по кривым ДТГ. Кривые ДСК в этой области температур показывают магнетокалорический эффект, соответствующий переходу магнетик-парамагнетик в литиевом феррите. Температура Кюри для образцов ЛФ и ЛФ_МА_СС составляет соответственно 628 и 631 °С, и эти значения близки к температуре Кюри литиевого феррита с высоким содержанием упорядоченной фазы. Как нами было показано в работе [41], $T_C$ может уменьшаться с увеличением степени беспорядка в структуре феррита. Поэтому наблюдаемые более низкие значения температуры Кюри в образцах ЛФ_МА_СМ и ЛФ_МА_ЦМ связаны из-за высокого содержания неупорядоченной фазы β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Значения намагниченности насыщения ($\sigma_S$) для ферритовой керамики ЛФ и ЛФ_МА_СС, представленные в таблице 6.3, близки к номинальным характеристикам $\sigma_S$ для литиевого феррита [359]. Известно, что намагниченность магнитомягких ферритов зависит главным образом от фазового состава ферритов, который формируется на этапе синтеза. Поскольку феррит ЛФ_МА_СМ характеризуется наличием в своем составе слабомагнитной фазы $Fe_2O_3$, то значение намагниченности для такого образца ниже, чем для чистого литиевого феррита. Кроме того, измеренная намагниченность в феррите ЛФ_МА_ЦМ еще ниже, так как он содержит большое количество немагнитной фазы $ZrO_2$.

Известно, что электропроводность ферритов в основном определяется перескоком электронов между ионами $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$ в решетке феррита и поэтому сильно зависит от концентрации ионов $Fe^{2+}$. Но для поликристаллических ферритов проводимость также сильно зависит от микроструктуры, поскольку материал состоит из зерен с низким сопротивлением и границ зерен с высоким сопротивлением согласно модели Купса [80].

Таким образом, удельное электрическое сопротивление (ρ) должно уменьшаться с увеличением размера зерна и уменьшением пористости образцов. Этот эффект наблюдается в образцах ЛФ_МА_СС и ЛФ_МА_СМ с различными микроструктурными характеристиками, сопротивление которых отличается на порядок (таблица 6.3). Вдобавок, ферритовая керамика ЛФ_МА_СМ содержит более проводящую фазу β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Таким образом, в настоящем разделе показано, что условия проведения предварительной механической обработки, включающие и среду помола и материал шаров, оказывают сильное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а также на электромагнитные свойства спекаемой впоследствии керамики на основе литиевого феррита.

### 6.3 Исследование структуры и электромагнитных свойств литиевой ферритовой керамики, полученной из ультрадисперсных синтезированных порошков

Изучение вопроса влияния микроструктуры на электромагнитные свойства ферритов показывает, что эта зависимость определяется, в основном, двумя факторами – пористостью и размерами зерна. Известно, что процесс спекания, при котором изменяется пористость материала, и процесс рекристаллизации, отвечающий за формирование зерновой структуры, взаимосвязаны и, как правило, протекают одновременно. Размер зерна и распределение зерен по размеру (степень разнозернистости) в спеченной ферритовой керамике может оказывать существенное влияние на некоторые магнитные и электрические характеристики.

На практике чтобы уменьшить процесс рекристаллизации, в готовые синтезированные ферритовые порошки вводят малые добавки примесей (1–3) вес.%, например $Bi_2O_3$, которые, как правило, нерастворимы в ферритовом материале. При спекании такие примеси располагаются по границам зерен и способствуют при относительно невысоких температурах спекания получить высокоплотные ферриты с мелкозернистой керамической структурой.

Как было показано с помощью экспериментальных исследований, приведенных в предыдущем разделе, изменяя дисперсность синтезированных ферритовых порошков можно управлять структурой ферритовой керамики и тем самым влиять на формирование электромагнитных характеристик.

В связи с этим в настоящем разделе был опробован путь управления процессами формирования микроструктуры и основных электрических и магнитных характеристик литиевой ферритовой керамики, за счет значительного уменьшения среднего размера частиц оксида железа, который используется в нашем случае в качестве основного исходного реагента в количестве 91.5 вес.%. Для этих целей был использован ультрадисперсный порошок $\alpha$–$Fe_2O_3$, полученный окислением на воздухе порошка железа со средним размером частиц 100 нм, который в свою очередь был изготовлен методом электровзрыва в Томском политехническом университете [318, 360, 361]. Согласно нашей работе [312], в которой представлены основные данные по кинетике и механизму окисления полученных таким способом ультрадисперсных порошков железа, нагрев при температурах выше 600 °С приводит к полному окислению порошка железа и образованию нанокристаллического $\alpha$–$Fe_2O_3$.

В связи с этим окисление порошка было проведено на воздухе при температуре 700 °С в течение 120 минут в стандартной лабораторной печи. Полученные дифрактограммы, приведенные на рисунке 6.9, показали, что исходный порошок железа характеризуется основным наличием кристаллического $\alpha$–Fe (рисунок 6.9а), а продукт полного его окисления – $\alpha$–$Fe_2O_3$ (рисунок 6.9б).

Полученный таким образом ультрадисперсный порошок $\alpha$–$Fe_2O_3$ смешивался с карбонатом лития в соотношениях, соответствующих получению $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Смесь реагентов перемешивалась в мельнице АГО-2С с использованием стальных стаканов и шаров в течение 15 минут. Затем образцы компактировались в форме таблеток и синтезировались при температуре 900 °С в течение 120 минут. Синтезированные образцы литиевого феррита (рисунок 6.9в) характеризуются основным наличием упорядоченной фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Далее синтезированный ферритовый порошок был разделен на две части, в одну из которых был добавлен оксид висмута $Bi_2O_3$ в количестве 2 вес.%. Спекание образцов проводилось при температуре 1050 °С в течение 120 минут.

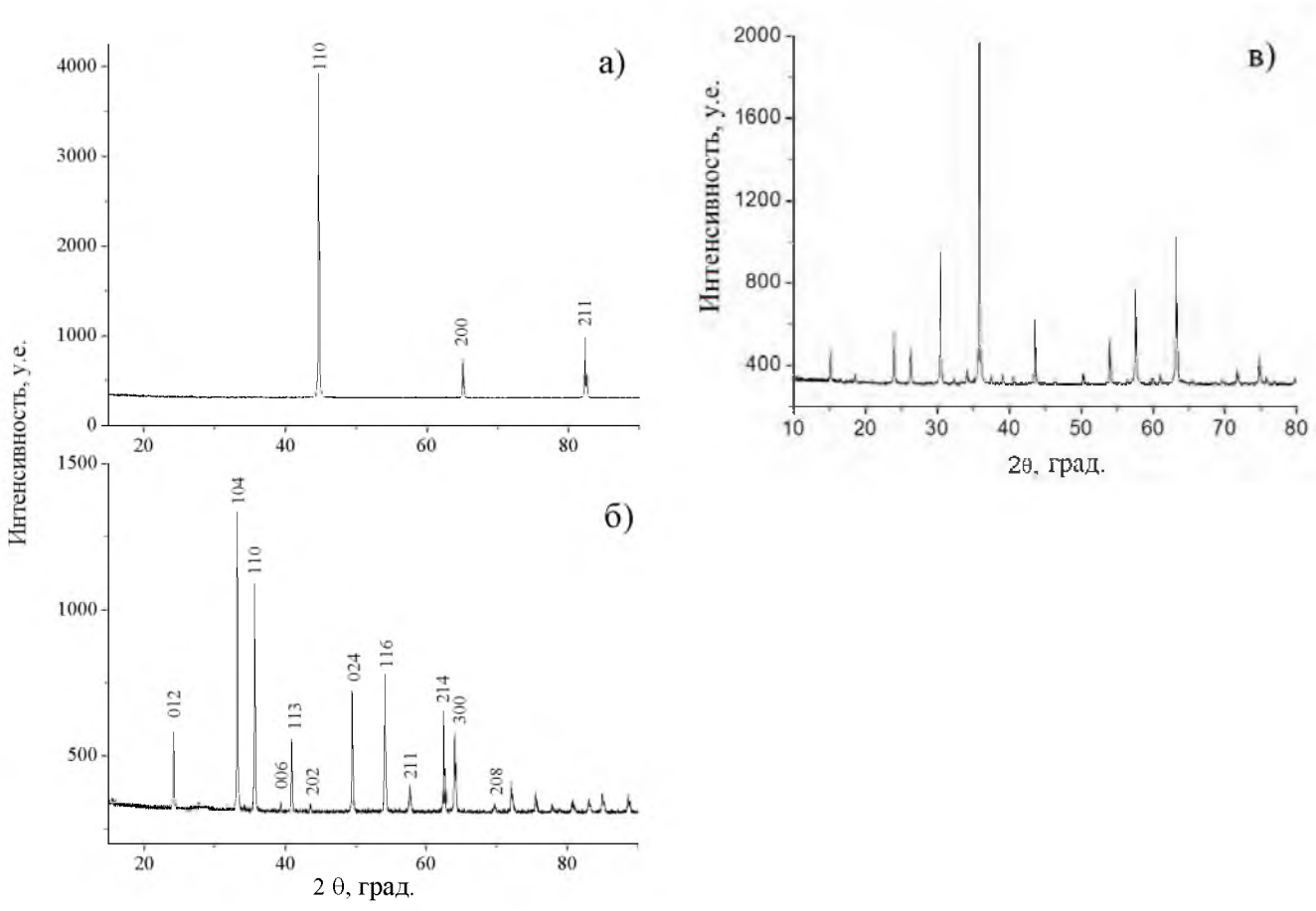



Рисунок 6.9 – Дифрактограммы нанопорошка железа (а), оксида железа (б), а также синтезированного литиевого феррита (в)

Полученные СЭМ изображения (рисунок 6.10) для спеченных образцов литиевого феррита показали, что образцы, не содержащие добавку $Bi_2O_3$, характеризуются после спекания

мелкозернистой поликристаллической структурой со средним размером зерна $D$=1.4 мкм (таблица 6.4). Спеченные керамические образцы, содержащие $Bi_2O_3$ в своем составе, имеет более высокое значение среднего размера зерна $D$=4.6 мкм. На микрофотографии для такого образца визуально наблюдается распределение по границам зерен расплавленной добавки $Bi_2O_3$.

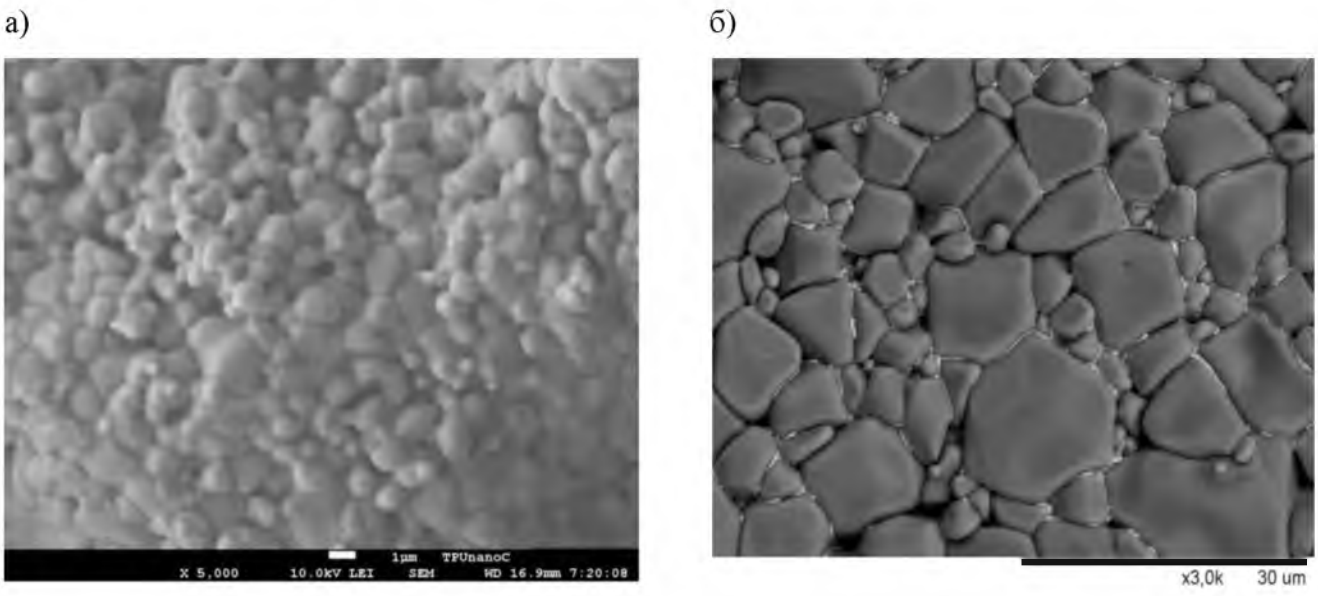



Рисунок 6.10 – СЭМ изображения для образцов литиевого феррита, спеченного из ультрадисперсного порошка без (а) и с добавлением $Bi_2O_3$ в синтезированный порошок (б)

На рисунке 6.11 приведены для сравнения микрофотографии для образцов литиевого феррита, спеченных из синтезированных порошков микронного размера. Для образца без добавки $Bi_2O_3$ наблюдается вид припекшихся частиц порошка и высокая пористость, что указывает на незавершенный процесс спекания образцов при данной температуре.

Добавление $Bi_2O_3$ приводит к существенному увеличению плотности и уменьшению пористости. Однако образец характеризуется наличием крупнозернистой поликристаллической структурой со средним размером зерна 12 мкм (таблица 6.4).

На рисунке 6.12 представлены ТГ/ДСК кривые для спеченных образцов литиевой ферритовой керамики. Вид зависимостией ДСК для ферритовых образцов, спеченных без добавления $Bi_2O_3$ (рисунок 6.12а,в) имеют характер, типичный для литиевого феррита стехиометрического состава с высокой концентрацией упорядоченной фазы $\alpha$– $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Такие образцы характризуются высокими значениями температуры Кюри, определенными по ДТГ пикам (таблица 6.4).

а) б)

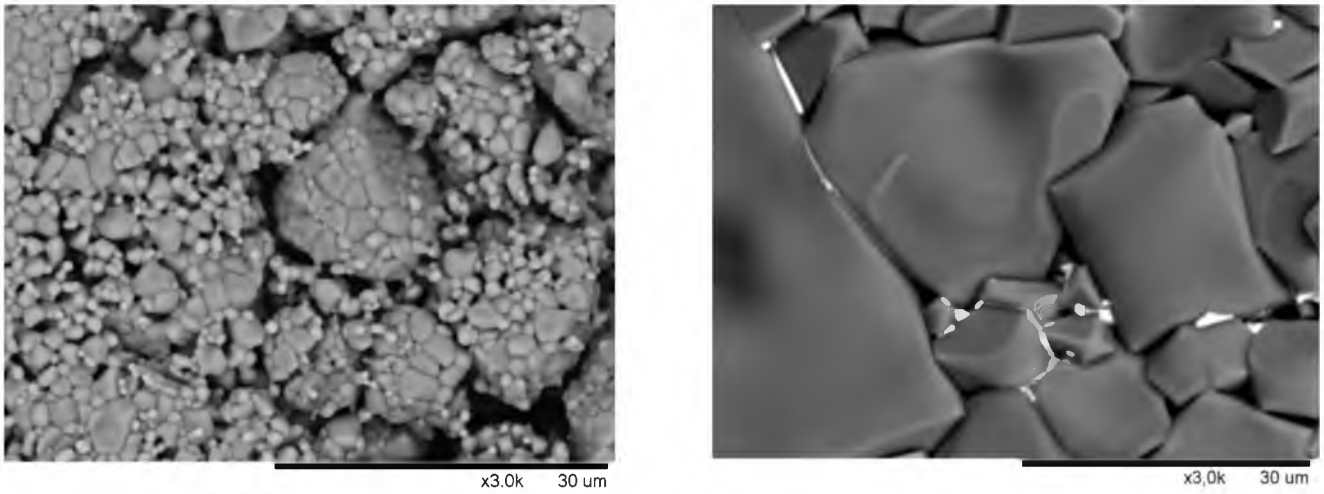



Рисунок 6.11 – СЭМ изображения для образцов литиевого феррита, спеченного из порошка микронных размеров без (а) и с добавлением $Bi_2O_3$ в синтезированный порошок (б)

Таблица 6.4 – Основные структурные и электромагнитные характеристики литиевой ферритовой керамики, изготовленной из синтезированных порошков различной дисперсности

| Образец | $\rho_э$, г/см$^3$ | $\theta_п$, % | $D$, мкм | $T_C$, °C | ρ при 20 °C, Ом·см | $\sigma_S$, Гс·см$^3$/г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ультрадисперсный синтезированный порошок | | | | | | |
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 4.2 | 9.2 | 1.4 | 630 | $1.0\cdot10^7$ | 55.8 |
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$+$Bi_2O_3$ | 4.4 | 4.9 | 4.6 | 628 | $1.0\cdot10^4$ | 56.6 |
| Микронный синтезированный порошок | | | | | | |
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ | 3.9 | 15.5 | – | 631 | $1.0\cdot10^8$ | 54.6 |
| $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$+$Bi_2O_3$ | 4.4 | 5.9 | 12 | 628 | $3.2\cdot10^2$ | 46.6 |

На ДСК кривых для образцов литиевого феррита, спеченных с добавкой $Bi_2O_3$ (рисунок 6.12б,г), наблюдается изменение формы ДСК пика в области температуры $\alpha\rightarrow\beta$ перехода. Так как литиевый феррит и оксид висмута образуют систему эвтектического типа с температурой плавления около 700 °C [4], то наблюдаемые на рисунках двойные эндотермические пики ДСК в области (670-760) °C связаны с наложением тепловых эффектов, соответствующих плавлению добавки $Bi_2O_3$ во время нагрева и $\alpha\rightarrow\beta$ переходу в фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Такие образцы характеризуются несколько заниженными значениями температуры Кюри (таблица 6.4).

Из данных приведенных в таблице 6.4 следует, что образцы литиевой ферритовой керамики, изготовленные из ультрадисперсного порошка, имеют высокое значение

электрического сопротивления и намагниченности насыщения при относительно высокой плотности и низкой пористости.

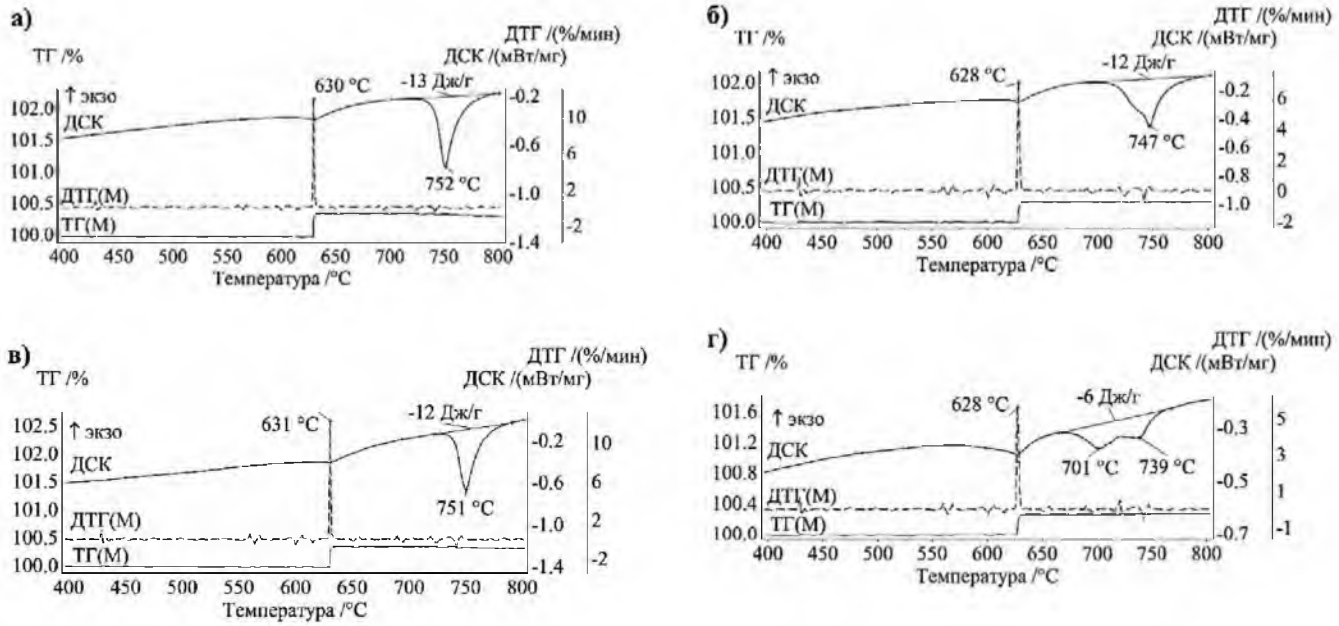



Рисунок 6.12 – ДСК и ТМ анализ для керамических образцов литиевого феррита, спеченных из синтезированных порошков ультрадисперсного (а, б) и микронного (в, г) размеров, без (а, в) и с добавлением $Bi_2O_3$ (б, г) в синтезированный порошок

Немного большую плотность и намагниченность показали образцы литиевого феррита с добавкой оксида висмута. Однако, для них характерны более низкие значения удельного электрического сопротивления, по-видимому, вследствие большего среднего размера зерна и меньшей пористости.

Такие же плотные образцы можно получить и из порошков микронного размера, предварительно добавив в порошок оксид висмута. Однако удельное электрическое сопротивление таких образцов будет сильно низким. Это является одной из причин ограниченного использования чистого литиевого феррита в СВЧ технике, так как низкое электросопротивление не обеспечит малые диэлектрические потери, предъявляемые для СВЧ ферритов.

В целом результаты по определению удельного электрического сопротивления, представленные в предыдущем и в этом разделах, показали, что с увеличением среднего размера зерна электрическое сопротивление литиевой ферритовой керамики уменьшается как показано на рисунке 6.13.

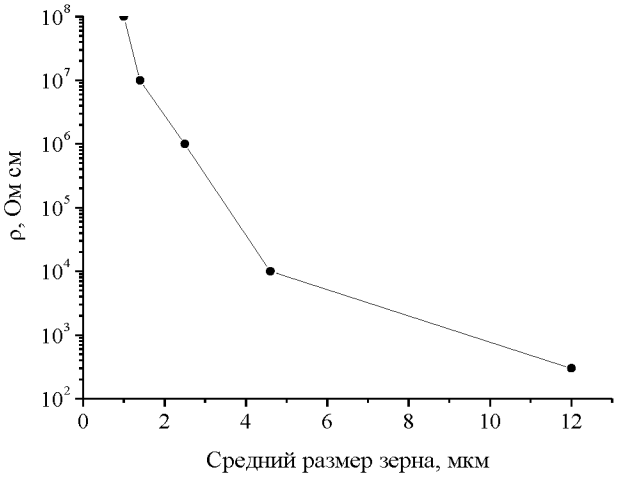



Рисунок 6.13 – Зависимость удельного электрического сопротивления от среднего размера зерна литиевой ферритовой керамики

Поэтому одним из условий увеличения удельного электрического сопротивления литиевых ферритов является уменьшение среднего размера частиц синтезированных ферритовых порошков, которое можно достичь, как было показано в предыдущем разделе, введением операции механического измельчения порошков в планетарной мельнице перед их спеканием.

## 6.4 Микроструктура, диэлектрические и магнитные свойства литий-цинковых ферритов, полученных в условиях нагрева импульсным пучком электронов

Как известно, цинк играет решающую роль в определении свойств литий-замещенных ферритов. Как было показано, намагниченность насыщения LiZn ферритов увеличивается с ростом концентрации цинка. В результате такого замещения поглощение электромагнитных волн увеличивается вследствие уменьшения удельного электрического сопротивления и диэлектрической проницаемости ферритов.

В данном разделе приводятся результаты исследования получения LiZn ферритовой керамики с химической формулой $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ в условиях нагрева импульсным пучком электронов ИЛУ-6 заранее приготовленного синтезированного ферритового порошка. Перед синтезом смесь исходных реагентов $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO предварительно смешивали и механически активировали на планетарной мельнице АГО-2С с использованием стальных размольных стаканов и шариков при комнатной температуре в течение 60 мин при 2220 об/мин. Синтез феррита проводился при температуре 800 °С в течение 120 мин в лабораторной печи.

Спекание компактированных из синтезированного порошка образцов проводили путем нагрева электронным пучком при температурах ($T_{сп}$) 1050 и 1100 °С в течение 120 мин. Для сравнения была приготовлена партия образцов, спеченная обычным термическим обжигом в высокотемпературной лабораторной печи при тех же температурах и временах обжига.

На рисунке 6.14 приведены дифрактограммы для образцов, полученных Т и РТ обжигом при 1050 °С. Вид дифрактограмм, полученных для образцов, спеченных при 1100 °С был схожим. Значения ОКР, рассчитанные по формуле Вильямсона-Холла, и параметр решетки, рассчитанный с помощью программного обеспечения PowderCell, показаны в таблице 6.5. Наблюдается небольшое увеличение параметра решетки и уменьшение размера ОКР для РТ спеченных образцов по сравнению с образцами, полученными термическим обжигом при одинаковых температурах.

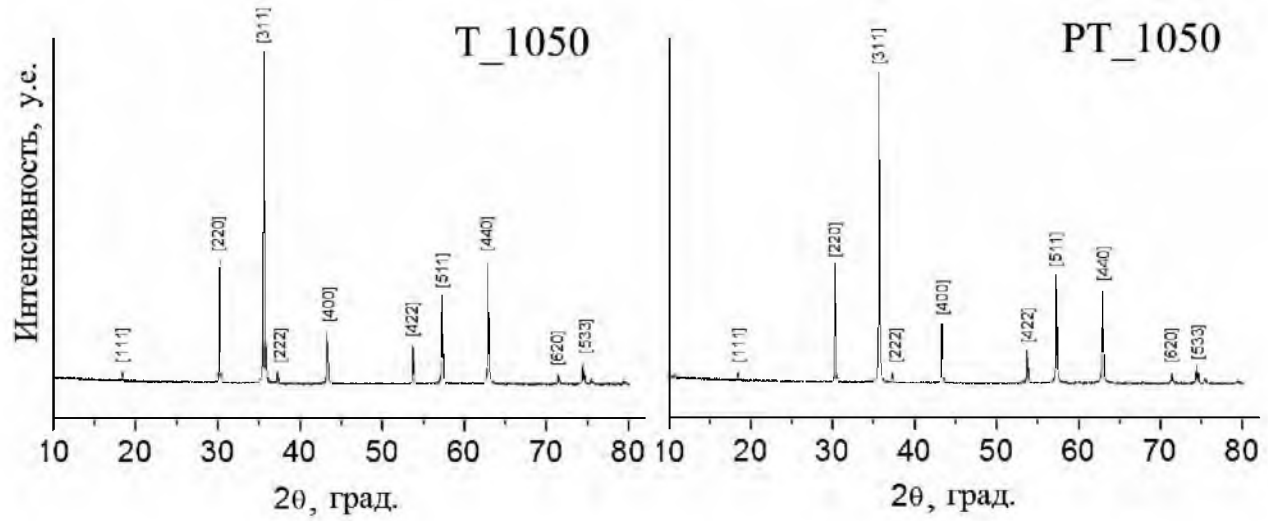



Рисунок 6.14 – Дифрактограммы LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях нагрева в лабораторной печи (образцы Т) и импульсным пучком электронов (образцы РТ) при температуре 1050 °С

Микроструктурный анализ, полученный с помощью растрового электронного микроскопа Phillips 515 и приведенный на рисунке 6.15, показал, что все образцы характеризуются поликристаллической структурой с хорошо сформированными зернами. Снимки, полученные при высоком разрешении, показали, что кристаллиты имеют квазисферическую форму, либо форму в виде усеченных по вершинам октаэдров.

Однако пористость и размер зерна между образцами различны. Образцы, полученные РТ спеканием, имеют более высокий средний размер зерна и более низкую пористость по сравнению с образцами, изготовленными термическим спеканием. Средние размеры зерен, рассчитанные по микрофотографиям, представлены в таблице 6.5.

Данные, полученные гидростатическим взвешиванием образцов, согласуются с результатами микроструктурного анализа. После РТ спекания керамика является более плотной (86% и 90% от $\rho_т$ при 1050 и 1100 °С, соответственно) и менее пористой по сравнению с керамикой, полученной обычным термическим спеканием (79% и 85% от $\rho_т$ при 1050 и 1100 °С, соответственно).

Таблица 6.5 – Основные структурные и электромагнитные характеристики литиевой ферритовой керамики, полученной в условиях нагрева импульсным пучком электронов на ускорителе ИЛУ-6

| Режим спекания | $T_{сп}$ | $a$ | ОКР | $\rho_э$ | $\theta_п$ | $D$ | $T_C$ | $\sigma_S$ | ρ при 25 °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | °C | Å | нм | г/см$^3$ | % | мкм | °C | Гс·см$^3$/г | Ом·см |
| T | 1050 | 8.354 | 158 | 3.87 | 15.8 | 1.2 | 507 | 67.4 | $6.6\cdot10^5$ |
| T | 1100 | 8.355 | 148 | 4.16 | 10.5 | 1.6 | 509 | 69.3 | $2.6\cdot10^4$ |
| RT | 1050 | 8.355 | 146 | 4.20 | 9.4 | 2.2 | 508 | 67.8 | $2.4\cdot10^4$ |
| RT | 1100 | 8.356 | 128 | 4.37 | 5.4 | 4.0 | 508 | 70.3 | $2.3\cdot10^3$ |

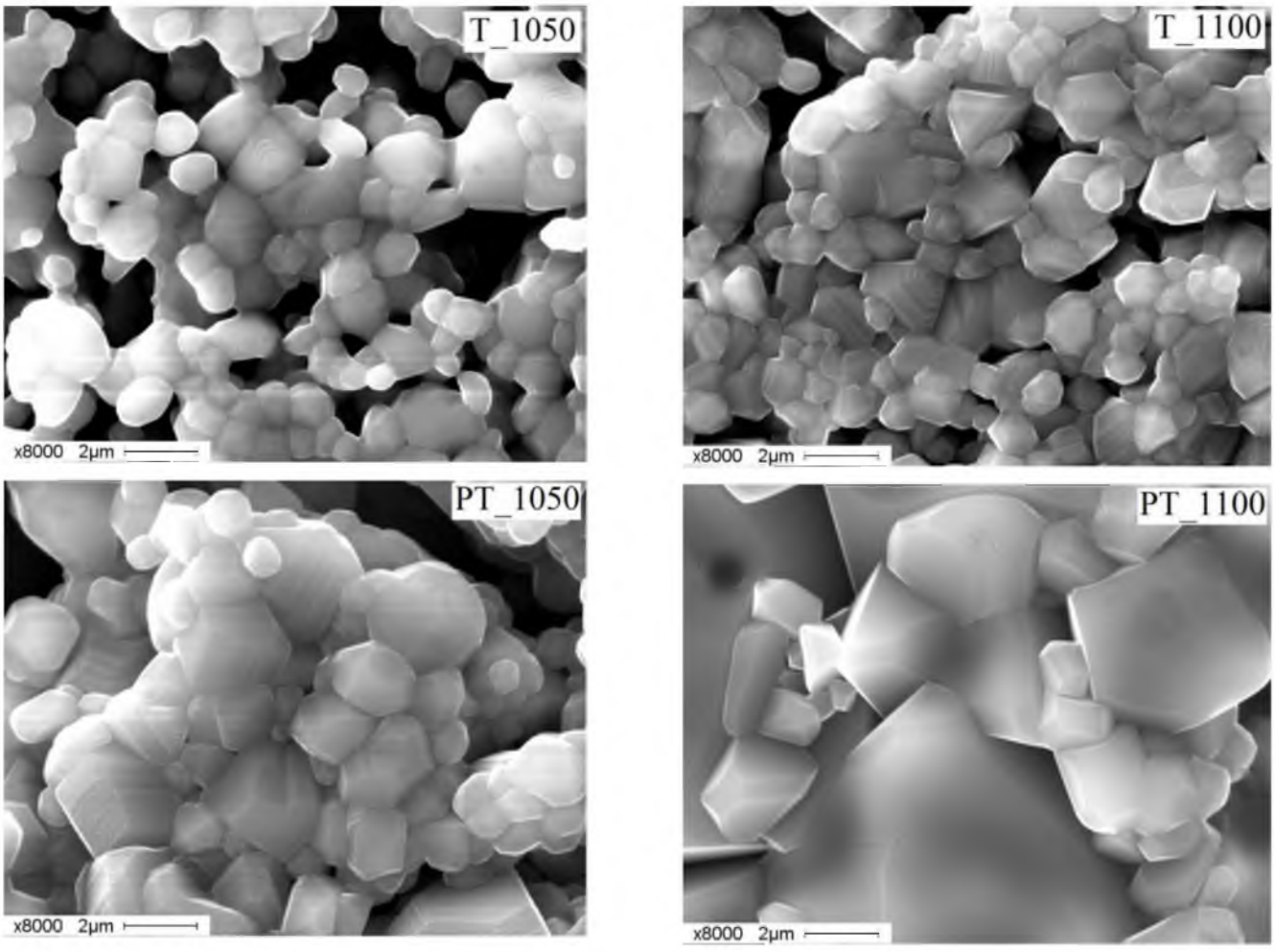



Рисунок 6.15 – СЭМ изображения для LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях нагрева в лабораторной печи (образцы Т) и импульсным пучком электронов (образцы РТ) при температуре 1050 и 1100°С

Согласно полученным результатам ТМ анализа, представленного на рисунке 6.16, значения температуры Кюри для всех образцов варьируются в пределах (507–509) °С и соответствуют LiZn ферриту состава $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$.

Значения намагниченности насыщения, представленные также в таблице 6.5, слегка выше в образцах, полученных РТ обжигом. Как было сказано выше, $\sigma_S$ зависит в основном от фазового состава феррита, формируемого на этапе синтеза. Поскольку режимы синтеза были одинаковыми для всех образцов, то и следовало ожидать для них близких значений $\sigma_S$.

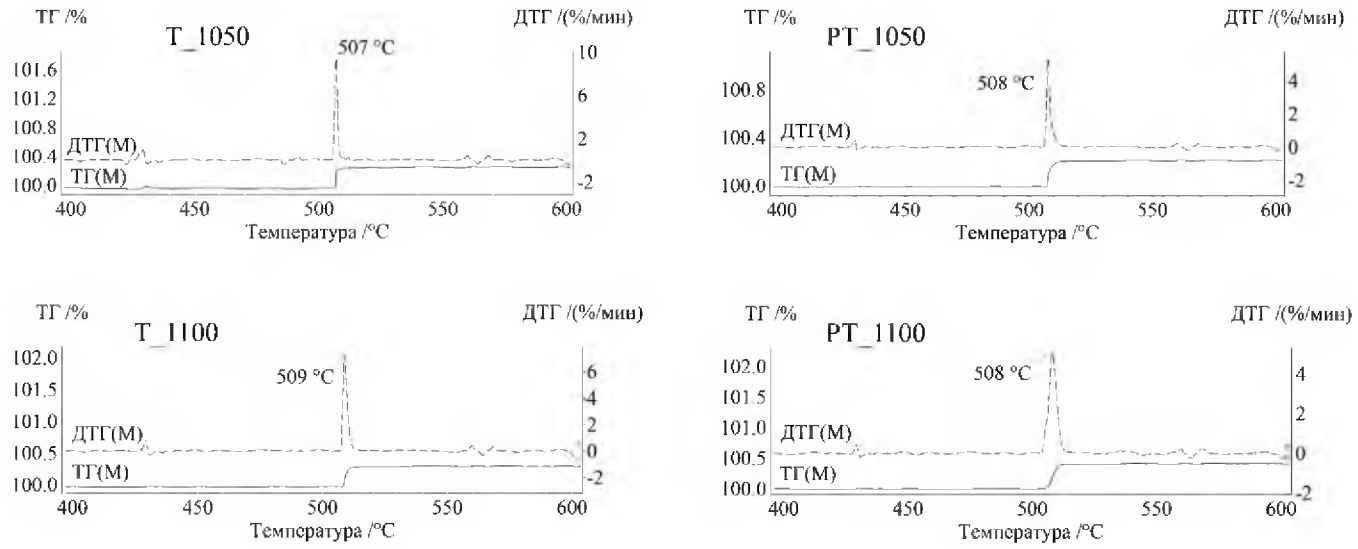



Рисунок 6.16 – ДСК и ТМ анализ для LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях нагрева в лабораторной печи (образцы Т) и импульсным пучком электронов (образцы РТ) при температуре 1050 и 1100°С

Согласно полученным данным по удельному электрическому сопротивлению (таблица 6.5), значение ρ примерно на порядок ниже в РТ спеченных образцах по сравнению с образцами, спеченными термическим методом при одинаковых температурах. Также результаты показали, что LiZn ферритовая керамика, спеченная при 1050 °С, характеризуется более высоким удельным сопротивлением и меньшим средним размером зерна по сравнению с образцами, полученными при 1100 °С.

Как показано в наших работах [362, 363] изменение ρ в поликристаллических ферритах может быть связано не только с изменением микроструктуры феррита (изменение среднего размера зерна) в процессе спекания, но и с диффузионными процессами кислорода между границами зерен и объемом зерен, приводящие к изменению энергии активации

электропереноса на границах. При этом было установлено [364–366], что наблюдаемые более низкие значения энергии активации электрической проводимости в образцах, полученных РТ спеканием, связаны с активацией диффузионных процессов кислорода за счет ионизации воздушной среды электронным пучком и ускорения диффузионных процессов непосредственно в объеме ферритового материала в поле излучения.

Поэтому наблюдаемые в данной работе изменения электрических свойств ферритовых образцов, скорее всего, связаны с обоими вышеуказанными процессами, имеющих место при обжиге образцов.

Во всех образцах, полученных РТ методом, значения плотности и пористости образцов соответствуют требованиям производства ферритовой керамики. Таким образом, высокоплотная LiZn ферритовая керамика может быть получена с различными свойствами путем варьирования режимов спекания.

## 6.5 Микроструктура, диэлектрические и магнитные свойства литий-цинковых ферритов, полученных в условиях нагрева непрерывным пучком электронов

В предыдущем разделе были приведены результаты исследования свойств LiZn феррита состава $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$, изготовленного с использованием нагрева в высокоэнергетическом пучке электронов импульсного действия.

В настоящем разделе приводятся результаты исследования структурных и электромагнитных свойств LiZn феррита такого же состава, изготовленного при нагреве в пучке электронов непрерывного действия с энергией электронов 1.4 МэВ.

При этом рассматриваются процессы получения керамических образцов, как с предварительным синтезом ферритовых порошков, так и без предварительного синтеза путем одноэтапного спекания керамики сразу из порошковых исходных реагентов, механически активированных в планетарной мельнице.

Для этого образцы были разделены на две партии. Образцы из первой партии (таблица 6.6, образцы *А*) были получены путем термического синтеза из механоактивированной смеси исходных реагентов с дальнейшим спеканием Т или РТ нагревом при температурах 1050 °С и 1100 °С в течение 140 минут. После синтеза образцы *А* размалывались вручную в корундовой ступе, затем к ним добавлялся 12% водный раствор поливинилового спирта и проводилось компактирование в виде таблеток для дальнейшего спекания.

Образцы из второй партии (таблица 6.6, образцы *Б*) были получены путем одноэтапного Т или РТ нагрева механоактивированной смеси исходных реагентов, минуя стадию предварительного синтеза.

Таблица 6.6 – Режимы изготовления LiZn ферритовой керамики

| Образцы | Режимы изготовления образцов | Тип обжига | Температура спекания, °С |
|---|---|---|---|
| *А* | Механическая активация исходных реагентов, последующий синтез при 800 °С в течение 2 часов, спекание ферритовой керамики | Т | 1050 |
| | | Т | 1100 |
| | | РТ | 1050 |
| | | РТ | 1100 |
| *Б* | Механическая активация исходных реагентов и последующее спекание ферритовой керамики | Т | 1050 |
| | | Т | 1100 |
| | | РТ | 1050 |
| | | РТ | 1100 |

На рисунке 6.17 представлены рентгеновские дифрактограммы для образцов *А* (рисунок 6.17а) и *Б* (рисунок 6.17б) спеченной ферритовой керамики при 1050 °С в РТ режиме. Рентгеновские отражения для остальных образцов были идентичными. Структурные параметры для всех образцов сведены в таблицах 6.7 и 6.8.

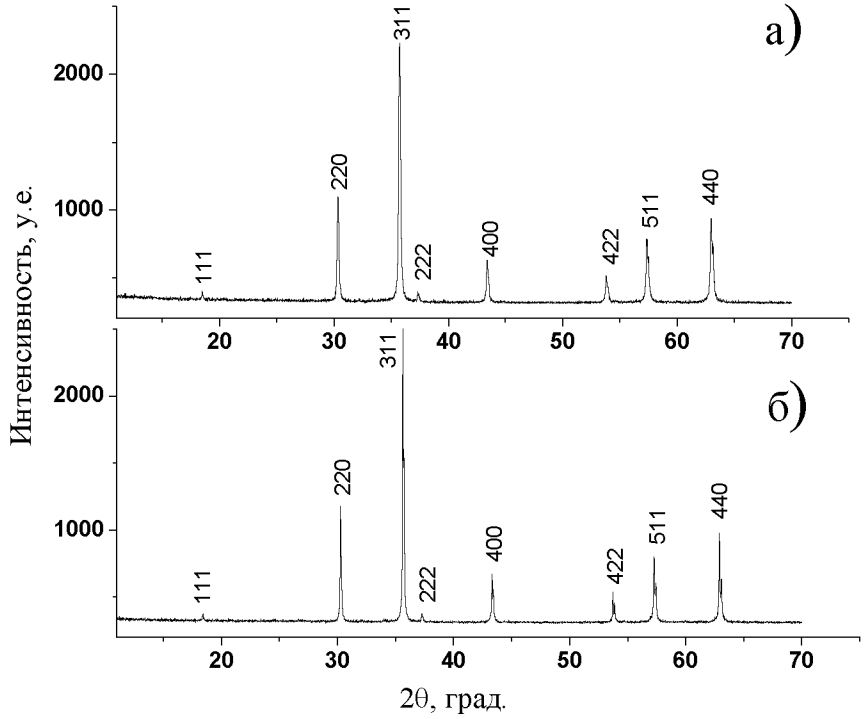



Рисунок 6.17 – Дифрактограммы LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях нагрева в лабораторной печи (а) и импульсным пучком электронов (б) при температуре 1050 °С

По результатам РФА анализа все образцы были монофазными и соответствовали химической формуле литий-цинковой феррошпинели состава $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$. Значения параметра кристаллической решетки для обоих типов образцов *А* и *Б* близки к теоретическому значению для LiZn феррошпинели ($a$=8.364 Å). Значения ОКР варьируются в пределах (120–160) нм и слегка возрастают при повышении температуры спекания до 1100 °С.

Таблица 6.7 – Основные структурные и электромагнитные характеристики литиевой ферритовой керамики, полученной в условиях термического спекания (Т) и спекания на ускорителе ЭЛВ-6 (РТ) с предварительным синтезом (образцы *А*)

| Режим спекания | $T_{сп}$ | $a$ | ОКР | $\rho_э$ | $\theta_п$ | $D$ | $T_C$ | $\sigma_S$ | $\mu_0$ | ρ при 25 °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | °С | Å | нм | г/см$^3$ | % | мкм | °С | Гс·см$^3$/г | – | Ом·см |
| Т | 1050 | 8.354 | 158 | 3.87 | 15.8 | 1.2 | 507 | 67.4 | 40 | $6.5\cdot10^5$ |
| Т | 1100 | 8.355 | 148 | 4.16 | 10.5 | 1.6 | 509 | 69.3 | 45 | $2.6\cdot10^4$ |
| RT | 1050 | 8.359 | 131 | 4.17 | 10.1 | 2.1 | 508 | 70.5 | 50 | $1.7\cdot10^4$ |
| RT | 1100 | 8.354 | 148 | 4.25 | 9.5 | 2.0 | 509 | 69.8 | 69 | $4.3\cdot10^3$ |

Таблица 6.8 – Основные структурные и электромагнитные характеристики литиевой ферритовой керамики, полученной в условиях термического спекания (Т) и спекания на ускорителе ЭЛВ-6 (РТ) без предварительного синтеза (образцы *Б*)

| Режим спекания | $T_{сп}$ | $a$ | ОКР | $\rho_э$ | $\theta_п$ | $D$ | $T_C$ | $\sigma_S$ | $\mu_0$ | ρ при 25 °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | °С | Å | нм | г/см$^3$ | % | мкм | °С | Гс·см$^3$/г | – | Ом·см |
| Т | 1050 | 8.355 | 144 | 4.10 | 13.3 | 1.6 | 508 | 65.4 | 43 | $2.5\cdot10^4$ |
| Т | 1100 | 8.355 | 157 | 4.18 | 10.2 | 1.7 | 509 | 66.8 | 48 | $1.2\cdot10^4$ |
| RT | 1050 | 8.356 | 257 | 4.33 | 9.0 | 1.8 | 508 | 71.8 | 55 | $9.6\cdot10^3$ |
| RT | 1100 | 8.356 | 125 | 4.38 | 8.6 | 1.8 | 508 | 69.5 | 76 | $7.4\cdot10^3$ |

На рисунках 6.18 и 6.19 приведены микрофотографии поверхности образцов LiZn ферритовой керамики после спекания. Видно, что образцы имеют поликристаллическую однородную структуру с распределением размера зерен по Гауссу. На первый взгляд разница между образцами заключается только в меньшей пористости и большей плотности образцов *Б* по сравнению с образцами *А*, результаты которых подтвердились гидростатическим взвешиванием. Однако расчеты показали небольшое увеличение среднего размера зерен в РТ спеченных образцах по сравнению с образцами, полученными термическим обжигом. Также замечено практически полное отсутствие роста зерна с увеличением температуры РТ обжига, что сильно расходится с полученными ранее результатами по получению феррита с помощью нагрева импульсным пучком электронов.

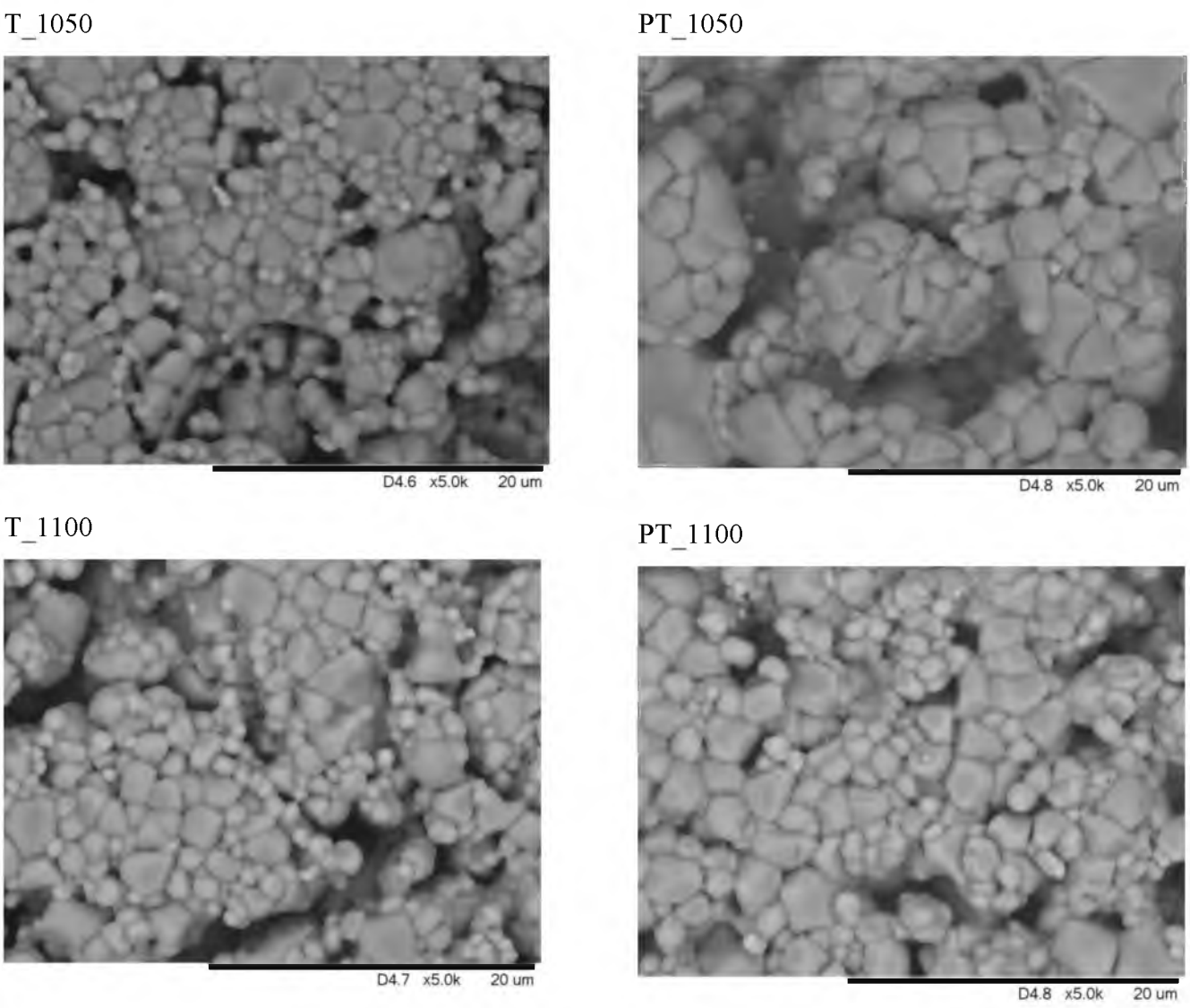



Рисунок 6.18 – СЭМ изображения для LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях термического спекания (Т) и спекания на ускорителе ЭЛВ-6 (РТ) с предварительным синтезом (образцы *А*)

Результаты ТМ анализа образцов показали, что температура Кюри для образцов *А* и *Б* практически не отличается и полученные значения близки к значениям, соответствующим ферриту состава $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$.

Согласно данным, приведенным в таблицах 6.7 и 6.8, удельная намагниченность и начальная магнитная проницаемость образцов увеличивается, а удельное электрическое сопротивление уменьшается как с температурой обжига, так и с переходом на РТ тип обжига. Однако в целом образцы группы *Б* имеют более высокие значения $\sigma_S$ и $\mu_0$. Причем у РТ образцов этой группы наблюдаются более высокие значения $\rho$ по сравнению с РТ образцами группы *А* вследствие, вероятно, более мелкого среднего размера зерна.

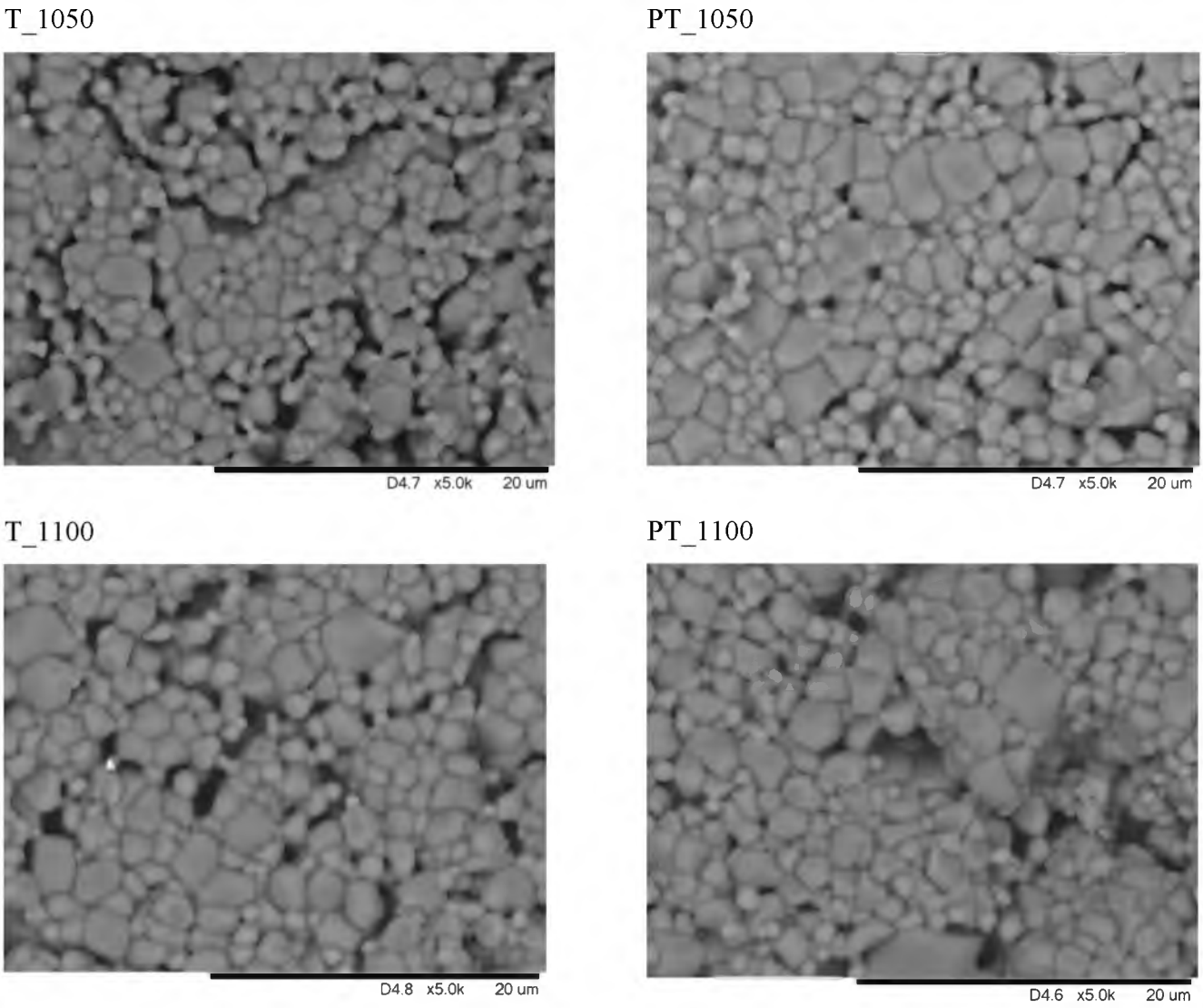



Рисунок 6.19 – СЭМ изображения для LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях термического спекания (Т) и спекания на ускорителе ЭЛВ-6 (РТ) без предварительного синтеза (образцы *Б*)

Таким образом, результаты показали, что для образцов, полученных в условиях нагрева непрерывным пучком электронов механоактивированных порошковых смесей без их предварительного синтеза, характерно образование более плотной и менее пористой керамики по сравнению с образцами, полученными двухэтапным способом.

Известно, что необходимым условием спекания ферритов является обеспечение растворения побочных фаз до начала стадии активного спекания, либо вообще предотвращение их появления за счет высоких скоростей нагрева образцов до температуры изотермического обжига.

Предыдущие результаты по синтезу в условиях РТ нагрева показали, что уже при неизотермическом нагреве, равном (3–5) минут, механоактивированных смесей пучком высокоэнергетических электронов до температуры 750 °С происходит основной синтез литий-замещенных фаз с набором свойств (температура Кюри, намагниченность насыщения), характерных для исследуемых композиций. Таким образом, можно полагать, что при дальнейшем одноэтапном нагреве до температуры спекания (1010–1100) °С происходят процессы досинтезирования и интенсивного уплотнения феррита.

Стимулирующее влияние нагрева электронов на спекание ферритовой керамики можно объяснить с помощью поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационного массопереноса в ионных структурах, предложенного в [207]. Механизм процесса заключается в следующем. Области структурного разрушения в гетерогенных структурах (керамике) характеризуются более высокой скоростью безызлучательной электронно-дырочной и экситонной рекомбинации по сравнению с объемом. Это может вызывать локальные градиенты температуры, дефекты и напряжения, которые усиливают массообмен на межфазных границах и, как следствие, может ускорить спекание ферритовой керамики.

## 6.6 Технологическая схема получения ферритов при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях

По результатам проведенных исследований, представленных в предыдущих разделах, были разработаны технологические режимы изготовления литиевых и литий-замещенных ферритов, включающие синтез ферритовых порошков и спекание ферритовой керамики в условиях комплексных воздействий, включающих механическую активацию смесей ферритовых реагентов и последующий их нагрев с помощью пучков высокоэнергетических электронов импульсного или непрерывного действия.

Разработанные технологические схемы, включающие синтез и спекание ферритов, показаны на рисунке 6.20. Отдельно в таблице 6.9 представлены температурно-временные режимы синтеза ферритов, как термическим, так и радиационно-термическим способами.

Из таблицы видно, что для получения гомогенных по фазовому составу ферритов требуется значительно меньшие температура синтеза и время изотермической выдержки при использовании процедуры механической активации смеси реагентов и последующего нагрева в пучке высокоэнергетических электронов.

Таблица 6.9 – Температурно-временные режимы синтеза ферритов

| | Литиевые ферриты | | Литий-цинковые ферриты | | Литий-титановые ферриты | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | – | МА | – | МА | – | МА |
| Термический синтез | | | | | | |
| $T$, °С | 900 | 800 | 950 | 800 | 1000 | 850 |
| $t$, мин | 8 | 4 | 12* | 4 | 12* | 4 |
| Нагрев в пучке высокоэнергетических электронов | | | | | | |
| $T$, °С | | | 850 | 750 | 900 | 750 |
| $t$, мин | | | 4** | 1 | 4** | 1 |

Примечание – *включение операции помола и перемешивания через каждые 2 часа обжига с последующим компактированием образцов; ** включение операции компактирования




Рисунок 6.20 – Технологические схемы синтеза (а) и спекания (б) литиевых и литий-замещенных ферритов

Предлагаемая технологическая схема синтеза ферритовых порошков состоит из 4 основных этапов (рисунок 6.20 а):

1. Подготовка исходных реагентов, включающая сушку порошков, например $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$ (в случае изготовления литиевых ферритов), $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO (в случае изготовления литий-цинковых ферритов), $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$– $TiO_2$ (в случае изготовления литий-титановых ферритов), в печи при невысоких температурах ~ 200 °С в течение 3 часов, взвешивание необходимого количества каждого из реагентов согласно химической формуле и их дальнейшее смешение в ступке и просеивание через сито.

2. Механическая активация смеси исходных реагентов в сухом виде с помощью шаровой мельницы планетарного типа при частоте вращения барабанов ~ 2220 об/мин в течение 60 минут с применением стальных стаканов и шаров диаметром 5 мм. Весовое соотношение материала и шаров – 1:10.

3. Синтез ферритовых порошков на воздухе с помощью нагрева механоактивированной смеси реагентов импульсным или непрерывным пучком высокоэнергетических электронов (например, на ускорителях ИЛУ-6, ЭЛВ-6) с энергиями выше 1 МэВ. Рекомендуемые режимы для получения литиевых и литий-замещенных ферритов: температура обжига 750 °С с изотермической выдержкой 60 минут.

4. Контроль фазового состава, а также температуры Кюри и намагниченности синтезированных ферритовых порошков.

Предлагаемая технологическая схема спекания ферритовой керамики с плотностью выше 90 % от $\rho_т$ и пористостью менее 10% состоит из 5 основных этапов (рисунок 6.20, б):

1. Подготовка исходных реагентов, включающая сушку порошков в печи при невысоких температурах ~ 200 °С в течение 3 часов, взвешивание необходимого количества каждого из реагентов согласно химической формуле и их дальнейшее смешение в ступке и просеивание через сито.

2. Механическая активация смеси исходных реагентов в сухом виде с помощью шаровой мельницы планетарного типа при частоте вращения барабанов ~ 2220 об/мин в течение 60 минут с применением стальных стаканов и шаров диаметром 5 мм. Весовое соотношение материала и шаров – 1:10.

3. Компактирование образцов с помощью гидравлического пресса для придания образцам необходимой формы.

4. Спекание ферритовой керамики на воздухе с помощью нагрева пресс-заготовок импульсным или непрерывным пучком высокоэнергетических электронов (например, на

ускорителях ИЛУ-6, ЭЛВ-6) с энергиями выше 1 МэВ до температуры спекания (1050–1100) °С с изотермической выдержкой 120 минут.

5. Контроль электрических и магнитных свойств ферритовой керамики.

Как известно, низкая воспроизводимость свойств ферритовой керамики во многом определяется принадлежностью ферритов к соединениям переменного состава. Вследствие этого стехиометрия ферритов сохраняется лишь при определенном парциальном давлении кислорода, которое является функцией температуры и химического состава. Таким образом, любое изменение состава газовой фазы приводит к отклонению состава феррита от стехиометрического, вплоть до разрушения однофазной структуры. Поэтому малейшие нарушения технологических режимов (по температуре и составу газовой среды) вызывают появление фазовых и химических неоднородностей, обуславливающих отклонения магнитных характеристик материала от номинальных значений.

Немаловажно и то, что в состав многих ферритов входят летучие компоненты (Li, Zn), потеря которых при высокотемпературном спекании также нарушает химическую и фазовую однородность изделий. Для стабилизации и повышения уровня электромагнитных параметров в рамках совершенствования традиционной керамической технологии используют введение легирующих элементов, двухстадийное введение добавок, дошихтовку активным оксидом, или специально подготовленным ферритовым порошком, совершенствование операций измельчения ферритизованной шихты, применение более современных связок.

По предлагаемой в данной работе технологической схеме ферритовую керамику можно получить одностадийным нагревом сразу до температуры спекания, значительно сократив количество операций, использующихся при традиционной керамической технологии, а также избежать использования легкоплавких добавок, таких как $Bi_2O_3$.

### 6.7 Выводы по главе 6.

1. Показано, что предварительная механическая активация смеси исходных реагентов влияет на процесс уплотнения ферритовых пресс-заготовок при их спекании, уменьшая температуру начала усадки с 750 °С, характерной для исходного порошка, до 400 °С. При этом увеличивается плотность готовой ферритовой керамики.

2. Установлено, что условия проведения предварительной механической обработки синтезированных ферритовых порошков, включающие и среду помола и материал шаров, оказывают сильное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а также на электромагнитные свойства спекаемой впоследствии керамики на основе литиевого феррита.

3. Результаты лазерной дифракции показали, что при измельчении порошка литиевого феррита в планетарной мельнице с помощью стальных или циркониевых шаров

дисперсность порошка увеличивается с микронного до субмикронного диапазона. А применение помола во влажной среде (например, в изопропиловом спирте) приводит к уменьшению размера частиц до ультрадисперсного диапазона [367, 368].

4. Такие изменения в структуре порошка влияют на дальнейшую усадку ферритовой керамики при ее спекании. Так дилатометрический анализ показал, что с уменьшением среднего размера частиц порошка, начальная температура усадки уменьшается, а скорость уплотнения образцов увеличивается. Такие образцы после спекания при 1050 °С за 2 часа характеризуются высокой плотностью и низкой пористостью в отличие от образца, спеченного при том же режиме из необработанного порошка, который показывает неразвитую поликристаллическую структуру низкой плотности и высокой пористости.

5. Показано, что механический помол синтезированных порошков литиевого феррита стальными шарами в сухом виде приводит к образованию упорядоченной фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Такие образцы характеризуются относительно высокой плотностью (91 % от $\rho_т$) и низкой пористостью (менее 10%) со средним размером зерна 1.4 мкм, а также высокими значениями температуры Кюри (628 °С), намагниченности насыщения (55 Гс·см$^3$/г) и удельного электрического сопротивления ($1.4\cdot10^7$ Ом·см) [368].

6. Однако измельчение стальными шарами во влажной среде синтезированных порошков литиевого феррита приводит к образованию в спеченной ферритовой керамике значительного количества неупорядоченной фазы $\beta$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Наличие данной фазы в комплексе с микроструктурными изменениями, заключающиеся в уменьшении пористости (менее 5 %), увеличении плотности (97 % от $\rho_т$) и среднего размера зерна (2.5 мкм), повлияла на электромагнитные свойства феррита, уменьшив на порядок удельное электросопротивление, снизив намагниченность насыщения до 51.2 Гс·см$^3$/г и температуру Кюри на 23 °С (607 °С) [368].

7. Было также обнаружено, что во время механического измельчения в планетарной мельнице с циркониевыми шарами ферритовый порошок сильно загрязняется материалом шаров, что приводит к образованию композитной керамики $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4/ZrO_2$ (примерно в равном соотношении фаз) во время спекания [368].

8. Исследованы структурные, магнитные и электрические характеристики литиевой ферритовой керамики, изготовленной на основе ферритового порошка, для синтеза которого был использован ультрадисперсный оксид железа, полученный путем окисления нанопорошков железа, изготовленных электровзрывным методом [308]. Показано, что такие образцы характеризуются основным наличием упорядоченной фазы $\alpha$– $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, мелкозернистой структурой ($D$=1.4 мкм) с относительно высокими значениями плотности (88 % от $\rho_т$),

удельного электрического сопротивления ($10^7$ Ом·см), температуры Кюри (630 °С) и намагниченности насыщения (55.8 Гс·см$^3$/г). Введение добавки $Bi_2O_3$ в синтезированный порошок увеличивает плотность до 92 % и уменьшает пористость до 4.9 %, однако приводит к увеличению среднего размера зерна до 4.6 мкм и уменьшению удельного электрического сопротивления на три порядка до $10^4$ Ом·см [369].

9. В целом результаты по исследованию электромагнитных свойств литиевых ферритов, полученных традиционным термическим спеканием, показали, что с увеличением среднего размера зерна электрическое сопротивление литиевой ферритовой керамики уменьшается при неизменном высоком значении намагниченности насыщения и температуры Кюри. Поэтому для улучшения электромагнитных свойств литиевых ферритов необходимо добиваться уменьшение среднего размера зерна при спекании керамики с высокой плотностью. Результаты показали, что для этого одним из условий является уменьшение среднего размера частиц синтезированных ферритовых порошков, которое можно достичь, например, введением опереции механичекого измельчения порошков в планетарной мельнице перед их спеканием.

10. Такие же плотные образцы можно получить и из порошков микронного размера, предварительно добавив в порошок оксид висмута. Однако удельное электрическое сопротивление таких образцов будет ~$10^2$ Ом·см. Это является одной из причин ограниченного использования чистого литиевого феррита в СВЧ технике, так как низкое электросопротивление не обеспечивает малые диэлектрические потери, предъявляемые для СВЧ ферритов [369].

11. Литий-цинковая ферритовая керамика с химической формулой $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ была успешно изготовлена с помощью нагрева импульсным пучком электронов с энергией 2.4 МэВ или непрерывным пучком электронов с энергией 1.4 МэВ при температурах (1050–1100) °С в течение 2 часов и ее структурные и электромагнитные свойства были исследованы и сопоставлены со свойствами LiZn ферритов, полученных традиционным термическим спеканием [370–374].

12. В целом результаты показали, что образцы, спеченные радиационно-термическим способом нагрева, характеризуются большей плотностью (87–90) % от $\rho_т$ и меньшей пористостью, большими значениями намагниченности насыщения (67.8–71.8) Гс·см$^3$/г и начальной магнитной проницаемости (50–76) по сравнению с образцами, полученными термическим спеканием при одинаковых температурах [370–374].

13. Установлено, что нагрев высокоэнергетическим электронным пучком импульсного действия при 1100 °С приводит к более высокому росту зерна при спекании ферритов, по сравнению с действием электронного пучка непрерывного действия, при котором

формируется мелкозернистая поликристаллическая структура со средним размером зерна ~ 2 мкм, приводящая к увеличению удельного электрического сопротивления феррита в 2 раза [372–374].

14. Установлено, что предварительное механическое активирование смеси исходных реагентов в планетарной мельнице позволяет объединить технологические этапы синтеза ферритового порошка и спекания ферритовой керамики в один этап радиационно-термической обработки, заключающийся в нагреве пресс-заготовок пучком высокоэнергетических электронов до температуры спекания. Такой способ спекания позволяет увеличить плотность образцов на 5 %, уменьшить пористость на 60 %, увеличить начальную магнитную проницаемость на 10%, увеличить удельное электрическое сопротивление в (2.5–3) раза [375].

15. Были разработаны и предложены технологические схемы изготовления литиевых и литий-замещенных ферритов, включающие синтез ферритовых порошков и спекание ферритовой керамики в условиях комплексных воздействий, включающих механическую активацию смесей ферритовых реагентов и последующий их нагрев с помощью пучков высокоэнергетических электронов импульсного или непрерывного действия [376, 377]. С помощью технологической схемы спекания ферритовую керамику можно получить одностадийным нагревом сразу до температуры спекания, значительно сократив количество операций, использующихся при традиционной керамической технологии, а также избежать использования легкоплавких добавок, таких как $Bi_2O_3$.

## Основные выводы

1. Большое разнообразие шпинельных соединений, образование которых возможно при синтезе литий-замещенных ферритов, делает практически невозможным корректный РФА анализ шпинельного состава реакционных смесей. Поэтому, на основе термогравиметрических измерений в магнитном поле разработан метод оценки фазовой гомогенности ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри присутствующих в образце магнитных фаз. На примере образцов литий-замещенных ферритов с различной фазовой гомогенностью показана высокая разрешающая способность метода определения магнитных фаз в образцах и в комплексе с РФА анализом корректное оценивание полного фазового состава в случае наличия немагнитных и слабомагнитных фаз.

2. Изучением закономерности изменения твердофазных взаимодействий и формирования ферритовых фаз $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$, $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ в смесях исходных реагентов соответственно $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при синтезе ферритов по традиционной керамической технологии показано, что применение операций промежуточных помолов и перемешиваний в ступке, а также компактирования смеси на гидравлическом прессе повышает эффективность твердофазных взаимодействий в порошковых системах и, как следствие увеличивает скорость получения ферритовых фаз.

3. Механическая обработка в планетарной мельнице исходных реагентов и их смесей приводит к уменьшению размеров частиц исходных реагентов и увеличению величины микродеформаций, а также образованию агломератов плотной текстуры, состоящих из измельченных порошинок. Последнее оказывает существенное влияние на реактивность ферритовых порошков вследствие образования большой поверхности контакта между реагентами.

4. Исследование закономерностей изменения реакционных свойств исходных реагентов при механической активации в планетарной мельнице в зависимости от энергонапряженности и длительности обработки показало, что только механическая активация общей смеси реагентов, а не его отдельных порошков, влияет на реактивность ферритовых систем, значительно уменьшая температуру начала реакции взаимодействия и тем самым увеличивая скорость образования ферритовых фаз. При этом существенное влияние оказывает режим энергонапряженности и длительность обработки. Установлено, что с увеличением длительности активации до 60 минут реактивность ферритовых систем увеличивается и далее не изменяется. Определены оптимальные режимы механической обработки – энергонапряженность и время обработки 60g и 60 минут соответственно, обеспечивающие реализацию процесса получения ферритов литиевой группы. При этом становится возможным

эффективно проводить синтез ферритовых порошков без их предварительного компактирования. Показано, что увеличенная реактивность ферритовых порошков сохраняется в течение длительного времени при их хранении.

5. Кинетические параметры и природа твердофазных взаимодействий в порошковых смесях $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ и их компактов в зависимости от условий механической обработки свидетельствуют о многостадийности процесса синтеза исследуемых ферритов, хорошо описываемым диффузионными моделями. Механическая активация способствует значительному уменьшению энергии активации твердофазного взаимодействия в порошковых смесях.

6. Кинетические и температурные закономерности твердофазных взаимодействий и формирования ферритовых фаз $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.5(1-x)}Fe_{2.5-0.5x}Zn_xO_4$, $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ в смесях исходных реагентов соответственно $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO и $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при синтезе ферритов в условиях обжига высокоэнергетическим пучком электронов импульсного или непрерывного действия показали, что скорость образования ферритов зависит, как от предыстории порошковых реагентов (предварительное компактирование порошков или их механическое активирование), так и от температуры и времени обжига.

7. В интервале температур (600–750) °С формирование шпинельных фаз литиевых и литий-замещенных ферритов при радиационно-термическом нагреве проходит со значительно более высокой скоростью, чем при традиционном термическом обжиге, что проявляется в более быстром преобразовании исходных реагентов в шпинельные ферритовые фазы и увеличении намагниченности образцов. При невысокой температуре синтеза 600 °С РТ обжиг приводит к более высоким концентрациям фаз чистого и слаболегированного литиевого феррита, а также к образованию фаз, близких по составу к моноферритам цинка или титана, по сравнению с термическим обжигом. При более высоких температурах синтеза 700 и 750 °С накопление шпинельных фаз имеет вид кривых с насыщением. При этом период быстрого накопления шпинельных фаз смещается на неизотермический участок разогрева смеси. Именно на этой стадии синтеза особенно проявляется радиационный эффект интенсификации процесса ферритоообразования, характерный для всех исследуемых в работе ферритовых систем.

8. Применение механической активации смеси реагентов с последующим обжигом в пучке электронов непрерывного или импульсного действия приводит к синергетическому эффекту ускорения процессов получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков литиевой группы. При этом значительно сокращается температура и время синтеза. Кинетический анализ формирования шпинельных фаз в результате таких воздействий показал существенное снижение кинетических параметров процесса.

9. Процесс синтеза ферритов литиевой группы в условиях высокоэнергетических воздействий, также как и в случае традиционного термического синтеза, проходит через образование промежуточных шпинельных фаз. Комплексное воздействие ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой при синтезе, интенсифицируя процесс получения ферритов гомогенного фазового состава.

10. При одинаковых температурно-временных режимах скорость образования литий-титановых ферритов ниже, чем литий-цинковых. Несмотря на высокую скорость начального участка протекания реакции взаимодействия между исходными реагентами $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$-$TiO_2$ с образованием переходных фаз титанатов лития и незамещенного литиевого феррита, дальнейшие твердофазные взаимодействия в интервале температур (600–750) °С с образованием литий-титанового феррита $Li_{0.5(1+x)}Fe_{2.5-1.5x}Ti_xO_4$ протекают заметным образом только в условиях радиационно-термического воздействия.

11. Системные исследования структурных, магнитных и электрических характеристик литиевой ферритовой керамики составов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$, $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$, $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$, полученной в условиях термического и радиационно-термического обжига ферритовых порошков в зависимости от условий предварительной механической обработки показали, что такая обработка порошков уменьшает температуру начала усадки, ускоряет процесс уплотнения ферритовых пресс-заготовок при их спекании, что в конечном счете увеличивает плотность готовой ферритовой керамики. Одной из основных причин данного эффекта является уменьшение размеров частиц во время помола. Аналогичный эффект был получен по результатам исследования свойств литиевого феррита, изготовленного на основе ферритового порошка, для синтеза которого был использован ультрадисперсный оксид железа, полученный путем окисления нанопорошков железа, изготовленных электровзрывным методом.

12. Условия проведения механической обработки ферритовых порошков, включающие среду помола и материал шаров, оказывают сильное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а также на электромагнитные свойства спекаемой впоследствии керамики на основе литиевого феррита. Механическая обработка порошков стальными шарами в сухом виде приводит к образованию плотной керамики на основе упорядоченной фазы $\alpha$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с высокими значениями температуры Кюри, намагниченности насыщения и удельного электрического сопротивления. Обработка порошков в изопропиловом спирте приводит к образованию в спеченной ферритовой керамике значительного количества неупорядоченной фазы $\beta$–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Наличие данной фазы в комплексе с микроструктурными изменениями влияет на электромагнитные свойства феррита. Обнаружено, что во время механического измельчения в планетарной мельнице с циркониевыми шарами ферритовый порошок сильно

загрязняется материалом шаров, что приводит к образованию композитной керамики $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4/ZrO_2$.

13. Предварительное механическое активирование смеси исходных реагентов в планетарной мельнице позволяет объединить технологические этапы синтеза ферритового порошка и спекания ферритовой керамики в один этап радиационно-термической обработки, заключающийся в нагреве пресс-заготовок пучком высокоэнергетических электронов до температуры спекания. Полученные таким образом образцы характеризуются улучшенными характеристиками.

14. Формирование микроструктуры и электромагнитных свойств ферритов при спекании в пучке высокоэнергетических электронов зависит от степени импульсности пучка: нагрев высокоэнергетическим электронным пучком импульсного действия приводит к более высокому росту зерна при спекании ферритов, по сравнению с действием электронного пучка непрерывного действия, при котором формируется мелкозернистая поликристаллическая структура, приводящая к увеличению удельного электрического сопротивления ферритов.

15. Разработанные технологические схемы синтеза и спекания ферритов литиевой группы с применением комплексных воздействий – механической активации смесей ферритовых реагентов и нагрева с помощью пучков высокоэнергетических электронов позволяют получить ферритовые порошки гомогенного фазового состава при значительно меньшей температуре и длительности без использования предварительного компактирования образцов и реализовать одностадийную схему получения керамических материалов без легкоплавкой добавки.

## Заключение

В соответствии с поставленной целью и задачами в настоящей работе приведен цикл экспериментальных работ по синтезу и спеканию ферритов литиевой группы с применением комплексных воздействий – механической активации смесей ферритовых реагентов и нагрева с помощью пучков высокоэнергетических электронов.

Установлены фундаментальные закономерности формирования фазового состава, структурных и электромагнитных свойств порошковых и керамических ферритовых материалов в условиях комплексных высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях. Исследованы проявляющиеся при таких воздействиях синергетические эффекты и их влияние на процессы получения функциональной ферритовой керамики.

Полученные результаты могут быть использованы для организации новых технологических процессов синтеза и спекания ферритовых материалов, включая получение ферритовой керамики сложной формы с помощью аддитивных технологий на основе электронно-пучкового нагрева.

Автор выражает признательность и благодарность своему научному консультанту профессору, доктору физико-математических наук Суржикову Анатолию Петровичу, а также коллективу научной группы «Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников» за оказанную помощь и рекомендации при выполнении диссертационной работы.

## Список сокращений и условных обозначений

ТМ – термомагнитометрия

ТГ – Термогравиметрия

ТГ(М) – Термогравиметрия в магнитном поле

ДТГ – дериватвная термогравиметрия

ДТГ(М) – дериватвная термогравиметрия в магнитном поле

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

МС – масс-спектрометрия

РТ – радиационно-термический

МА – механическая активация

МА1 – механическая активация при энергонапряженности 20g

МА2 – механическая активация при энергонапряженности 60g

ИЛУ – ускоритель с испульсным пучком электронов

ЭЛВ – ускоритель с непрерывным пучком электронов

РФА – рентгенофазовый анализ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

## Список литературы

1. Бляссе, Ж. Кристаллохимия феррошпинелей / Ж. Бляссе. – М.: Металлургия, 1968. – 184 с.

2. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, т.1. 1976. – 353 с.

3. Гортер, Е.В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов // Успехи физических наук. – 1955. – Т. 57, № 2. – С. 279 – 346.

4. Левин, Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 471 с.

5. Barros, F. Des. / P.J. Viccard, J.O. Artman // Journal of Physics Letter A. – 1968. – V.27. – P. 374.

6. Marin, S.J. Structures and Crystal Chemistry of ordered Spinels: $LiFe_5O_8$, $LiZnNbO_4$, and $Zn_2TiO_4$ / S.J. Marin, M. O'Keeffe, D.E. Partin // Solid State Chemistry.–1994. – V.113. – P. 413–419.

7. Brown, P.B. A superstructure in spinels / P.B. Brown // Nature. – 1952. – V.170. – P. 1123.

8. Vervey, E.W. Theory of magnitization mechanisms / E.W. Vervey, E.L. Heilmann // Journal of Chemical Physics. – 1947. – V.15. – P. 174 – 178.

9. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн Х. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962. – 504 с.

10. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма / С. Тикадзуми. – М.: Мир, т. 2. Магнитные свойства веществ, 1983. – 302 с.

11. Физические и физико-химические свойства ферритов: Сборник статей. – Минск: Наука и техника, 1966. – 353 с.

12. Жураковский, Е.А. Электронные состояния в ферримагнетиках / Е.А. Жураковский, П.П. Киричок П.П. – Киев: Наукова думка, 1985. – 325 с.

13. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – М.: Мир, 1964. – 408 с.

14. Кринчик, Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун.-та, 1976. – 367 с.

15. Tomas, A. Structure of pentasodium dihydrogen orthophosphate diphosphate(V), $Na_5H_2(PO_4)(P_2O_7)$/ A. Tomas, P. Laruelle, J.L. Dormann, M. Nogues // Journal of Acta Crystallographica C. – 1983. – V.39. – P. 1613–1615.

16. Метлин, Ю.Г. Исследование равновесных условий образования железо-литиевой шпинели / Ю.Г. Метлин, Н.Н. Олейников, Ю.Г. Саксонов, Ю.Д. Третьяков, А.П. Ерастова // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43, № 12. – С. 3143–3146.

17. Горбанов, Р.Ф. О взаимной растворимости окислов шпинельного типа в системе Li – Ti – Fe – O / Р.Ф. Горбанов, Г.Н. Орлов, Р.Г. Захаров // Журнал неорганической химии. – 1982 – Т. 27, №11. – С. 2907–2909.

18. Cook, W. Raman characterization of α- and β-$LiFe_5O_8$ prepared through a solid-state reaction pathway/ W. Cook, M. Manley //Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V.183. – P. 322–326.

19. Аржавитин, В.М. Аномалии внутреннего трения ферримагнитной шпинели $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в различных структурных состояниях / В.М. Аржавитин, Н.Н. Ефимова, М.Б. Устименкова, В.А. Финкель // Физика твердого тела. – 2001. –Т.43, №11. – С. 2035–2039.

20. Verma, V. Comparative study of structural and magnetic properties of nano-crystalline $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ prepared by various methods / Vivek Verma, Vibhav Pandey, Sukhveer Singh, R.P. Aloysius, S. Annapoorni, R.K. Kotanala // Physica B. – 2009. – V. 404. – P. 2309–2314.

21. Pointon, A.J. Solid state reactions in lithium ferrite / A.J. Pointon, R.C. Saull // Journal of the American Ceramic Society. –1969. – V.52. – P. 157–160.

22. Soibam, I. Magnetic and Mössbauer studies of Ni substituted Li–Zn ferrite / Ibetombi Soibam, Sumitra Phanjoubam, C. Prakash // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 2779–2782.

23. Widatallah, H.M. Defect clusters in titanium-substituted spinel-related lithium ferrite / H.M. Widatallah, E.A. Moore // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V.65, №10. – P. 1663–1667.

24. Widatallah, H.M. On the synthesis and cation distribution of aluminum-substituted spinel-related lithium ferrite / H.M. Widatallah, C. Johnson, F.J. Berry, E. Jartych, A.M. Gismelseed, M. Pekala, J. Grabski // Journal of Materials Letters. – 2005. – V.59, № 8–9. – P. 1105–1109.

25. Widatallah, H. M. Synthesis, structural, and magnetic characterisation of magnesium-doped lithium ferrite of composition $Li0.5Fe_2.5O_4$ / H.M. Widatallah, C. Johnson, F. Berry, M. Pekala // Solid State Communications. – 2001. – V. 120, №4. – P. 171 – 175.

26. Widatallah, H.M. Synthesis and cation distribution of copper-substituted spinel-related lithium ferrite / H.M. Widatallah, C. Johnson, F.J. Berry, A.M. Gismelseed, E. Jartych, J.F. Marco, F.S. Gard, M. Pekala // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – V.67. – P. 1817–1822.

27. Yousif, A.A. A Mossbauer and X-ray diffraction investigation of Li-Ti ferrites / A.A. Yousif, M.E. Elzain, S.A. Mazen, H.H. Sutherland, M.H. Abdalla, S.F. Masour // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – V.6, №29. – P. 5717–5724.

28. Aravind, G. Study of structural and magnetic properties of Li–Ni nanoferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method / G. Aravind, M. Raghasudha, D. Ravinder, M. Manivel Raja, S.S. Meena, P. Bhatt, Mohd. Hashim // Ceramics International. – 2016. – V.42. – P. 2941–2950.

29. Mazen, S.A. Structural and some magnetic properties of manganese-substituted lithium ferrites / S.A. Mazen, N.I. Abu-Elsaad // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324. – P. 3366–3373.

30. Bhasker Reddy, P.V. Electrical conductivity and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by sol–gel method / P.V. Bhasker Reddy, B. Ramesh, Ch. Gopal Reddy // Physica B. – 2010. – V. 405. – P. 1852–1856.

31. Bhasker Reddy, P.V. Mössbauer study of nano-crystalline Li–Zn ferrites / P.V. Bhasker Reddy, V. Raghavendra Reddy, A. Gupta, R. Gopalan, Ch. Gopal Reddy // Hyperfine Interactions. – 2008. – V. 183. – P. 81–86.

32. Sattar, A.A. Magnetic Properties and Electrical Resistivity of $Zr^{4+}$ Substituted Li-Zn Ferrite / A.A. Sattar, H.M. El-Sayed, W.R. Agami and A.A. Ghani // American Journal of Applied Sciences. – 2007. – V. 4, № 2. – P. 89–93.

33. Sangshetti, R.M. Combustion synthesis and structural characterization of Li-Ti mixed nanoferrites / R.M. Sangshetti, V.A. Hiremath, V.M. Jali // Bulletin of Materials Science. – 2011. – V.34, №5. – P. 1027–1031.

34. Kumar, P. Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites / P. Kumar, J.K Juneja, S. Singh, K.K. Raina, C. Prakash // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 3293–3297.

35. Kumar, P. High DC resistivity in microwave sintered $Li_{0.49}Zn_{0.02}Mn_{0.06}Fe_{2.43}O_4$ ferrites / P. Kumar, J.K. Juneja, C. Prakash, S. Singh, Ravi K. Shukla, K.K. Raina // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – P. 2501–2504.

36. Grusková, A. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites / A. Grusková, J. Sláma, R. Dosoudil, M. Ušáková, V. Jančárik, E. Ušák // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – P. 860–864.

37. Grusková, A. Effect of Zn–Ti substitution on electromagnetic properties of Li ferrites / A. Grusková, V. Jančárik, J. Sláma, R. Dosoudil // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 304. – P. e762–e765.

38. Jia, L. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application / Lijun Jia, Yuanpei Zhao, Fei Xie, Qiang Li, Yuanxun Li, Cheng Liu, Huaiwu Zhang // AIP Advances. – 2016. – V.6. – 056214.

39. Verma, V. High permeability and low power loss of Ti and Zn substitution lithium ferrite in high frequency range / Vivek Verma, S.P. Gairola, Vibhav Pandey, J.S. Tawale, Hua Su, R.K. Kotanala // Joumal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V.321. – P. 3808–3812.

40. Ridgley, D.H. Effects of Lithium and Oxygen Losses on Magnetic and Crystallographic Properties of Spinel Lithium Ferrite / D.H. Ridgley, H. Lessoff, J.V. Childress // Journal of American Ceramic Society. – 197. – V.53. – P. 304–311.

41. Surzhikov, A.P. Investigation of structural states and oxidation processes in $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_{4-\delta}$ using TG analysis / A.P. Surzhikov, T.S. Frangulyan, S.A. Ghyngazov, E.N. Lysenko // Journal of Thermal Analisis and Calorimetry. –2012. – V.108. – P. 1207–1212.

42. Gundlach, E.M. Thermogravimetric determination of the oxygen non-stoichiometry in $Ni_{0.563}Zn_{0.188}Fe_{2.25}O_{4+\gamma}$ and $Ni_{0.375}Zn_{0.375}Fe_{2.25}\ O_{4+\gamma}$ / E.M. Gundlach, P.K. Gallagher // Thermochimica Acta. – 1998. – V.318. – P.15–20.

43. Surzikov, A.P. Investigation of oxidation processes in non-stoichiometric lithium–titanium ferrites using TG analysis. / A.P. Surzikov, T.S. Frangulyan, S.A. Ghyngazov, E.N. Lysenko // Journal of Thermal Analysis Calorimetry. – 2010. – V.102. – P. 883–887.

44. Быков, Ю.А. Высокотемпературное деформирование и термическая обработка ферритов. – М.: Металлургия, 1988. – 215 с.

45. Варшавский, М.Т. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей / М.Т. Варшавский, В.П. Пащенко, А.Н. Мень. – М.: Наука, 1988. – 242 с.

46. Неель Л. Магнитные свойства ферритов. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм / Л. Неель. В сб. «Антиферромагнетизм» – М.: ИЛ, 1956. – С. 54 – 58.

47. Néel, L. Propriétés magnétiques des ferrites. Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme / L. Néel // Annals of Physics. – 1948. – V. 3. – P.137.

48. Вонсовский, С.В. Ферромагнетизм / С.В. Вонсовский, Я.С. Шур. – М. – Л.: ОГИЗ – Гостехиздат, 1948. – 816 с.

49. Kneller, E. Ferromagnetismus / E. Kneller. – Berlin: Springer, 1962. – 792 p.

50. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1984. – 208 с.

51. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов. – М.: ОНТИ, 1939. – 187 с.

52. Каганов, М.И. Природа магнетизма / М.И. Каганов, В.М. Цукерник. – М.: Наука, 1982. – 192 с.

53. Сафантьевский, А.Л. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития / А.Л. Сафантьевский // Обзоры по электронной технике. – 1979. – Сер. 6. – вып. 9 (670). – 32 с.

54. Mazen, S.A. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite / S.A. Mazen, N.I. Abu-Elsaad // Ceramics International. – 2014. – V.40. – P. 11229–11237.

55. Scharner, S. Cation Distribution in Ordered Spinels of the $Li_2O$–$TiO_2$–$Fe_2O_3$ System / S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann // Journal of Solid State Chemistry. –1997. –V.134, №1. – P. 170–181.

56. Baba, P.D. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites / P.D. Baba, G.M. Argentina, W.E. Courtney, G.F. Dionne, D.H. Temme // IEEE Transaction of Magnetics. – 1972. – V.8. – P. 83–94.

57. White, G.O Magnetic properties of lithium ferrite microwave materials / G.O. White, C.E. Patton // Joumal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1978. –V.9. – P. 299–317.

58. Patton, C.E. Magnetic properties of lithium zinc ferrite / C.E Patton, C.A. Edmondson, Y.H. Liu // Journal of Applied Physics. – 1982. – V.53. – P. 2431–2433.

59. Wilber, W.D. Brillouin light scattering determination of the spin-wave stiffness parameter in lithium-zinc ferrite / W.D. Wilber, P. Kabos, C.E. Patton // IEEE Transaction of Magnetics (MAG-19). – 1983. – P.1862–1864.

60. Микроволновые ферриты [Электронный ресурс].– Режим доступа: www.domen.ru

61. Белов, К.П. Магнитострикционные явления. Материалы с гигантской магнитострикцией / К.П. Белов // Соросовский образовательный журнал. Физика. – 1998. – №3. – С. 112–117.

62. Ранкис, Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис. – Рига: Зинатие, 1981. – 185 с.

63. Bickford, L.R. Magnetocrystalline anisotropy in cobaltsubstituted magnetite single crystals / L.R. Bickford, J.M. Brownlow, R.F. Penoyer // Proceedings of IEE B. – 1957. – V.104. – P. 238–244.

64. Физические и физико-химические свойства ферритов // Сборник статей. – Минск: Наука и техника, 1975. – 232 с.

65. Бальшин, М.Ю. Порошковая металлургия / М.Ю. Бальшин. – М.: Машгиз, 1948. – 286 с.

66. Wagner, C.U.A. Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde des Kobalts und Eisens/ C.U.A. Wagner, E. Koch // Zs. Physical Chemistry. – 1936. – V.32. – P. 439–442.

67. Verwey, E.J.W. Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type/ E.J.W. Verwey, J.H. de Boer // Recueli de Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1936. – V. 55. – P. 531.

68. Verwey, E.J.W. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. Cation arrangement in spinels / E.J.W. Verwey, E.L. Heilmann // Journal of Chemical Physics. – 1947. – V.15. – P. 174–180.

69. Heikes, R.R. Mechanism of conduction in Li-substituted transition metal oxides / R.R Heikes, W.D. Johnston // Journal of Chemical Physics. – 1957. – V.26, №3. – P. 582–587.

70. Самохвалов, А.А. Электрические свойства магнетита / А.А. Самохвалов, И.Г. Факидов // Ферриты. Физические и физико-химические свойства: Сб. статей. – Минск: АН БССР, 1960. – С. 272–285.

71. Перчик, Э.Б. Электропроводность, ТЭДС и магнетосопротивление некоторых ферритов-шпинелей / Э.Б. Перчик, Ю.К. Шалабутов, П.А. Марковин // Физика твердого тела. – 1977. – Т.19, № 3. – С. 889–891.

72. Зятьков, И.И. Исследование механизма электропроводности марганец-цинковых ферритов / И.И. Зятьков, В.П. Мирошкин, Я.И. Панова // Физика твердого тела. – 1988. – Т.30, №5. – С. 1289–1292.

73. Miroshkin, V.P. Electrical conductivity of manganese-zinc ferrospinels / V.P. Miroshkin, Ya.I. Panova, T.V. Stakhieva // Physica Status Solidi A. – 1981. – V. 66. – P. 503–507.

74. Kuanr, B. K. Dispersion observed in electrical properties of titanium-substituted lithium ferrites / Bijoy Kumar Kuanr, G. P. Srivastava // Journal of Applied Physics. – 1994. – V.75. – P. 6115–6117.

75. Суржиков, А.П. Температурные зависимости электрофизических свойств Li-Ti феррита / А.П. Суржиков, В.В. Пешев, С.А. Гынгазов // Изв. вузов Физика. – 2000. – №10. – С. 49–52.

76. Суржиков, А.П. Исследование электропроводности пентаферрита лития / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, О.В. Гальцева, // Ж. Известия вузов. Физика. – 2006. – № 5. – С. 48–51.

77. Свирина, Е.П. Эффект Холла, магнетосопротивление и электрическая проводимость в ферритах-шпинелях // Изв. АН СССР Сер. физическая. – 1970. –Т.34, №6. – С. 1162–1175.

78. Герасимова, Л.А. Электрофизические свойства поликристаллических Mn-Zn-ферритов нестехиометрического состава / Л.А. Герасимова, И.А. Губанова, В.Н. Доронин, В.П. Муслаков, В.В. Парфенов // Неорганические материалы. – 1984. – Т.20, № 2. – С. 318–322.

79. Башкиров, Ш.Ш. Влияние микроструктуры на электрические свойства магнитных полупроводников-феррошпинелей / Ш.Ш. Башкиров, В.Н. Доронин, А.Б. Либерман и др. // Физ. электроника: Респ. межвед. науч.-техн. сб.- Львов: гос. ун-т. – 1980. – вып. 20. – С. 74.

80. Koops, C.G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / C.G. Koops // Physical Review. – 1951. – V.83. – P. 121–124.

81. Manjula, R. Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of some lithium-titanium ferrites / R. Manjula, V.R.K. Murthy, J. Sobhanadri // Journal of Applied Physics. – 1986. – V.59. – P .2929–2932.

82. Surzhikov, A.P. Dielectric properties of the lithium-titanium ferrite ceramics in a wide frequency range / A.P.Surzhikov, S.A. Gyngazov, E.N. Lysenko, T.S. Frangul'yan, A.V. Malyshev // Technical Physics. – 2015. –V. 60. – P. 860–862.

83. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

84. Ruiz, M.S. Electromagnetic properties of lithium zinc ferrites doped with aluminum / M.S. Ruiz, S.E. Jacobo // Physica B. – 2012. – V. 407. – P. 3274–3277.

85. Kong, L.B. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics III. Complex relative permeability and magneto-dielectric properties / L.B. Kong, M.L.S. Teo, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan // Journal of Alloys and Compounds.–2008. – V. 459. – P. 576–582.

86. Teo, M.L.S. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics I. Densification behavior and microstructure development / M.L.S. Teo, L.B. Kong, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V.459. – P. 557–566.

87. Сноек, Я. Исследования в области новых ферромагнитных материалов / Я. Сноек. – М.: ИЛ, 1949. – 222 с.

88. Rakshit, S.K. Thermodynamic studies on lithium ferrites / S.K. Rakshit, S.C. Parida, Y.P. Naik, Ziley Singh Chaudhary, V. Venugopal // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V.184. – P. 1186–1194.

89. Muthafar, F. Al-Hilli Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites / Muthafar F. Al-Hilli, Sean Li, Kassim S. Kassim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324. – P. 873–879.

90. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.

91. Hessien, M.M. Synthesis and characterization of lithium ferrite by oxalate precursor route // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – P. 2800–2807.

92. Randhawa, B.S. Synthesis of lithium ferrite by precursor and combustion methods: A comparative study / B.S. Randhawa, H.S. Dosanjh, Nitendar Kumar // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2007. – V.274, №3. – P. 581–591.

93. Будников, П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П, Будников, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной, И.А. Булавин. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.

94. Singhal, S. Cation Distribution in Lithium Ferrite ($LiFe_5O_8$) Prepared via Aerosol Route / Sonal Singhal, Kailash Chandra // Journal of Electromagnetic Analysis and Applications. – 2010. – V.2. – P. 51–55.

95. Третьяков, Ю.Д. Основы криохимической технологии / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаев. – М.: Высшая школа, 1987. – 143 с.

96. An, S.Y. Synthesis and magnetic properties of $LiFe_5O_8$ powders by a sol–gel process / Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V.290–291, Part 2. – P. 1551–1554.

97. Zhuravlev, V.A. Influence of different organic fuels on the phase composition, structure parameters and magnetic properties of hexaferrites $BaFe_{12}O_{19}$ synthesized by the sol-gel combustion / V.A. Zhuravlev, V.I. Itin, R.V. Minin, Y.M. Lopushnyak, V.A. Svetlichnyi, I.N. Lapin, D.A. Velikanov, I.Y. Lilenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. –V. 771, № 15. – P. 686–698.

98. Jiang, X.N. Sintering characteristics of LiZn ferrites fabricated by a sol–gel process / X.N. Jiang, Z.W. Lan, Z. Yu, P.Y. Liu, D.Z. Chen, C.Y. Liu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V.321. – P. 52–55.

99. Reddy, P.V.B. Electrical conductivity and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by sol–gel method / P. Vijaya Bhasker Reddy, B. Rameshb, Ch. Gopal Reddy // Physica B. – 2010. – V. 405. – P. 1852–1856.

100. Hankare, P.P. Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite / P.P. Hankare, R.P. Patil, U.B. Sankpal, S.D. Jadhav, I.S. Mulla, K.M. Jadhav, B.K. Chougule // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V.321. – P.3270–3273.

101. Hankare, P.P. Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline manganese substituted lithium ferrites / P.P. Hankare, R.P. Patil, U.B. Sankpal, S.D. Jadhav, P.D. Lokhande, K.M. Jadhav, R. Sasikala // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V.182. – P.3217–3221.

102. Sun, C. Preparation and characterization of magnesium-substituted LiZn ferrites by a sol–gel method / Chang Sun, Kangning Sun // Physica B. – 2009. – V.391. – P. 335–338.

103. Xu, F. Influence of LZN nanoparticles on microstructure and magnetic properties of Bi-substituted LiZnTi low-sintering temperature ferrites / Fang Xu, Dainan Zhang, Gang Wang, Huaiwu Zhang, Yan Yang, Yulong Liao, Lichuan Jin, Yiheng Rao, Jie Li, Fei Xie, Gongwen Gan // Ceramics International. – 2019. – V.45. – P. 1946–1949.

104. Cao, X. The study on microstructure and microwave-absorbing properties of lithium zinc ferrites doped with magnesium and copper / X. Cao, K. Sun, C. Sun, L. Leng // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V.321. – P. 2896–2901.

105. Nazir, M.A. Structural, Electrical, and Dielectric Properties of Multiferroic–Spinel Ferrite Composites / Muhammad Aamir Nazir, Misbah Ul-Islam, Irshad Ali, Hassan Ali, Bashir Ahmad, Shahid M. Ramay, Nadeem Raza, Muhammad Fahad Ehsan, Muhammad Naeem Ashiq // Journal of Electronic Materials. – 2016. – V. 45, № 2. – P. 1065–1072.

106. Manzoor, A. Correlation between ferromagnetic resonance and densification of RE substituted polycrystalline ferrites / A. Manzoor, M.A. Khan, W. Kuch // Ceramics International. – 2018. – V.44. – P. 13328–13334.

107. Soibam, I. Magnetic studies of Li–Zn ferrites prepared by citrate precursor method. / I. Soibam, S. Phanjoubam, H.B. Sharma, H.N.K. Sarma, C. Prakash // Physica B: Condensed Matter. – 2009. – V.404, №21. – P. 3839–3841.

108. Dey, S. Preparation and characterization of nanocrystalline disordered lithium ferrite by citrate precursor method / S. Dey, A. Roy, D. Das, J. Ghose // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 270. – P. 224–229.

109. Sankaranarayanan, V.K., Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid applications / V.K. Sankaranarayanan, Om Prakash, R.P. Pant, Mohammad Islam // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V.252. – P. 7–9.

110. Misra, S. Magnetic and Dielectric Behavior of Nanostructured $(Li_{0.5}Fe_{0.5})_{(1-X)}Zn_xFe_2O_4$ ($x \leq 1.0$) Spinel Ferrites / S. Misra, S. Ram, and R.S. Shinde // AIP Conference Proceedings. – 2012. – V. 413. – P. 1447.

111. Kotnala, R. K. Study of dielectric and ac impedance properties of citrate-gel synthesized $Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O_4$ ferrite / R. K. Kotnala, Rekha Gupta, Jyoti Shah, M. Abdullah Dar // Journal of Sol-Gel Science Technology. – 2012. – V. 64. – P. 149–155.

112. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Под ред. В. Т. Телепы, А. В. Хачояна. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 511 с.

113. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М.: Бином, 1999. – 175 с.

114. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: «Территория», 2001. – 432 с.

115. Minin, R.V. Mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis, phase composition, and magnetic properties of complex oxide ferrimagnets with M structure / R.V. Minin, V.I. Itin, E.P. Naiden, V.A. Zhuravlev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2012. – V.53, №5. – P. 410–414.

116. Naiden, E.P. Structure and static and dynamic magnetic properties of $Sr(Co_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$ hexaferrites produced by self-propagating high-temperature synthesis / E.P. Naiden, V.A. Zhuravlev, V.I. Itin, R.V. Minin, V.I. Suslyaev, O.A. Dotsenko // Russian Physics Journal. – 2013. – V.55, №8. – P. 869–877.

117. Fu, Y.-P. $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mn_xO_4$ ferrite sintered from microwave-induced combustion / Yen-Pei Fu, Chin-Shang Hsu // Solid State Communications. – 2005. – V.134, №3. – P. 201–206.

118. Yang, Q. Magnetic properties of lithium zinc ferrites synthesized by microwave sintered method / Q. Yang, H. Zhang, Q. Wen, Y. Liu, X. Yang // AIP Advances 6. – 2016. – 055936.

119. Ванецев, А.С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков. – М., РАН, Успехи химии. – 2007. – Т.76, № 5. – С. 435–453.

120. Lea, M.C. On allotropic silver, part II: relations of allotropic silver with silver as it exists in silver compounds / M.C. Lea // American Journal of Science. – 1891. – V.141. – P. 259.

121. Lea, M.C. Transformations of mechanical into chemical energy. Third paper. Action of shearing-stress continued / M.C. Lea // American Journal of Science. – 1894. – V.147. – P. 377.

122. Ostwald, W. Handbuch der Allgemeinen Chemie: Vol. 1. Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft / W. Ostwald. – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1919.

123. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

124. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Н.: Наука, 1986. – 306 с.

125. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – С. 1031–1043.

126. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т.75. – С. 203.

127. Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов. / В.В. Зырянов // Успехи химии –2008. – Т.77, № 2. – С. 107–136.

128. Kosova, N.V. Synthesis of novel nanostructured composite cathode materialsfor lithium-ion batteries using mechanical activation / N.V. Kosova, E.T. Devyatkina // Doklady Chemistry. – 2014. – V. 458, №2. – P. 194–197.

129. Kosova, N.V. On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries / N.V. Kosova, E.T. Devyatkina // Solid State Ionics. – 2004. – V.172, №1–4. – P.181–184.

130. Kosova, N.V. Mechanochemical way for preparation of disordered lithium-manganese spinel compounds / N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, S.G. Kozlova // Journal of Power Sources. – 2001. – V. 97–98. – P. 406–411.

131. Welham, N.J. Mechanical activation in mineral processing / N.J. Welham // Proceedings of the 98th Annual General Meeting of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. – 1996.

132. Karagedov, G.R. Mechanochemical grinding of inorganic oxides KONA / G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov // Powder and Particle. – 2003. – V. 21. – P. 76 – 87.

133. Boldyrev, V.V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V.V. Boldyrev, S.V. Pavlov, E.L. Goldberg // International Journal of Mineral Processing. – 1996. – V. 44–45. – P. 181–185.

134. Schönert, K. Physical and technical aspects of very and micro fine grinding / K. Schönert // Proceedings of Second World Congress Particle Technology, Society of Powder Technology, Kyoto. – 1990. – P. 257–271.

135. Goldberg, E.L. Conceptual grinding-activation model / E.L. Goldberg, S.V. Pavlov // Proceedings of Second World Congress Particle Technology, Society of Powder Technology, Kyoto. – 1990. – P. 507 – 515.

136. Lin, I.J. Implications of fine grinding in mineral processing; mechanochemical approach / I.J. Lin // Journal of Thermal Analysis. –1998. – V.52. – P. 453–361.

137. Хеегн, Х. Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении / Х. Хеегн // Известия СО АН СССР. – 1988. – №2. – С. 3–9.

138. Berbenni, V. Synthesis and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ obtained by mechanochemically assisted low-temperature annealing of mixtures of Zn and Fe oxalates / V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Marini, I. Pallecchi // Thermochimica Acta. – 2006. – V. 447. – P.184–189.

139. Ehrhardt, H. Structural evolution of ball-milled $ZnFe_2O_4$ / H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 339. – P. 255–260.

140. Hajalilou, A. A comparative study of in-situ mechanochemically synthesized $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite nanoparticles in the $MnO/ZnO/Fe_2O_3$ and $MnO_2/Zn/Fe_2O_3$ systems / A. Hajalilou, M. Hashim, M. Taghi Masoudi // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 8070–8079.

141. Vasoya, N.H. Synthesis of nanostructured material by mechanical milling and study on structural property modifications in $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O$ / N.H. Vasoya, L.H. Vanpariya, P.N. Sakariya et al. // Ceramics International. – 2010. – V. 36. – P. 947–954.

142. Sepela´k, V. / V. Sepela´k, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, F. Krumlich, F.J. Litterst and K. D. Becker // Journal of Magnetism and Magnetic Matererials. – 2003. – V. 257. – P. 377.

143. Šepelák, V. Nanocrystalline ferrites prepared by mechanical activation and mechanosynthesis / V. Šepelák, I. Bergmann, S. Kipp, K.D. Becker // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2005. – V. 631. – P. 993.

144. Druska, P. Surface Structure of Mechanically Activated and of Mechanosynthesized Zinc Ferrite / P. Druska, U. Steinike, V. Šepelák, // Journal of Solid State Chemistry – 1999. – V.146. – P.13–21.

145. Šepelák, V. Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites/ V. Šepelák, S. Wibmann, K.D. Becker // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 203. – P. 135–137.

146. Verdier T. Mechanosynthesis of zinc ferrite in hardened steel vials: Influence of ZnO on the appearance of Fe(II) / T. Verdier, V. Nachbaur, M. Jean // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V.178. – P. 3243–3250.

147. Borzi, R. A. Glassy Magnetic Behavior in a Nanostructured Cu–Fe–O System / R.A. Borzi, J. Stewart, G. Punte, R.C. Mercader, G. Cernicchiaro, F. Garcia // Hyperfine Interactions. – 2003. – V.148. – P. 109–116.

148. Widatallah, H. M. The Formation of Lithiated Ti-Doped α-$Fe_2O_3$ Nanocrystalline Particles by Mechanical Milling of Ti-Doped Lithium Spinel Ferrite / H.M. Widatallah, A.M. Gismelseed, K. Bouziane, F.J. Berry, A.D. Al Rawas, I.A. AL-Omari, A.A. Yousif, M.E. Elazain // Hyperfine Interaction. – 2004. – V. 156. – P. 223–228.

149. Naiden, P.E. Magnetic Properties and Structural Parameters of Nanosized Oxide Ferrimagnet Powders Produced by Mechanochemical Synthesis from Salt Solutions / E.P. Naiden, V.A. Zhuravlev, V.I. Itin, O.G. Terekhova, A.A. Magaeva, Yu.F. Ivanov // Physics of the Solid State. – 2008. – V. 50, №5. – P. 894 – 900.

150. González-Angeles, A. (Ni, Zn, Sn) Ru and (Ni, Sn) Sn substituted barium ferrite prepared by mechanical alloying / A. González-Angeles, J. Lipka, A. Grusková, V. Jančárik, I. Tóth, J. Sláma // Hyperfine Interactions. – 2008. – V. 184. – P. 135–141.

151. Zanatta, S.C. Mechanosynthesis of gadolinium iron garnet / S.C. Zanatta, L.F. Cotica, A. Paesano, S.N. de Medeiros, J.B.M. da Cunha, B. Hallouche // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – V.88. – P. 3316–3321.

152. Dong, B. The synthesis and the magnetic properties of $Sm_xBiY_{2-x}Fe_5O_{12}$ nanoparticles / B. Dong, H. Yang, L. Yu, Y. Cui, W. Jin and S. Feng // Journal of Materials Science. – 2007. –V. 42. – P. 5003–5006.

153. Widatallah, H.M. The influence of ball milling and subcequent calcination on the formation of $LiFeO_2$ / H.M. Widatallah, C. Johnson, F.J. Berry // Journal of Materials Science. – 2002. – V.37. – P. 4621–4625.

154. Berbenni, V. Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated $Li_2CO_3$ – $Fe_2O_3$ mixtures / V. Berbenni, A. Marini, P. Matteazzi, R. Ricceri, N.J. Welham. // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V.23. – P. 527 – 536.

155. Gee, S.H. Synthesis of nanosized $(Li_{0.5x}Fe_{0.5x}Zn_{1-x})Fe_2O_4$ particles and magnetic properties / S.H. Gee, Y.K. Hong, M.H. Park, D.W. Erickson, P.J. Lamb // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91. – P. 7586 – 7588.

156. Widatallah, H.M. The influence of $TiO_2$ polymorph, mechanical milling and subsequent sintering on the formation of Ti-substituted spinel-related $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ / H.M. Widatallah, X.L. Ren, I.A. Al-Omari // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 41. – P. 6333 – 6338.

157. Mazen, S.A. Dielectric properties and impedance analysis of polycrystalline Li-Si ferrite prepared by high energy ball milling technique / S.A. Mazen, N.I. Abu-Elsaad // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 442. – P. 72 – 79.

158. Косова, Н.В. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов / Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, В.Ф. Ануфриенко, Н.Т. Васенин, С.В. Восель, Т.В. Ларина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т.10. – С.127 – 133.

159. Kavanlooee, M. Effect of annealing on phase evolution, microstructure, and magnetic properties of nanocrystalline ball-milled LiZnTi ferrite / M. Kavanlooee, B. Hashemi, H. Maleki-Ghaleh, J. Kavanlooee // Journal of Electronic Materials. – 2012. – V. 41. – P. 3082–3086.

160. Avvakumov, E. Mechanochemical reactions of hydrated oxides / E. Avvakumov, E. Devyatkina, N. Kosova // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – V. 113. – P. 379.

161. Ahniyaz, A. Low temperature preparation of β-$LiFe_5O_8$ fine particles by hydrothermal ball milling /A. Ahniyaz, T. Fujiwara, S.-W. Song, M. Yoshimura // Solid State Ionics. – 2002. – V.151. – P. 419 – 423.

162. Bergmann, I. Particle size dependent cation distribution in lithium ferrite spinel $LiFe_5O_8$ / I. Bergmann, V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, K.D. Becker // Reviews on Advanced Materials Science. – 2008. – V.18. – P.375 – 378.

163. Boldyrev, V.V. Radiation-thermal synthesis. Current achievement and outlook / V.V. Boldyrev, A.P. Voronin, O.S. Gribkov, E.V. Tkachenko, G.R. Karagedov, B.I. Yakobson, V.L. Auslender // Solid State Ionics. – 1989. – V. 36. – P. 1 – 6.

164. Neronov, V.A. Sintering under a high-power electron beam / V.A. Neronov, A.P. Voronin, M.I. Tatarintseva, T.E. Melekhova, V.L. Auslender // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – V. 117. – P. 391 – 394.

165. Lyakhov, N.Z. Electron beam stimulated chemical reaction in solids / N.Z. Lyakhov, V.V. Boldyrev, A.P. Voronin, O.S. Gribkov, I.G. Bochkarev, S.V. Rusakov, V.L. Auslender // Journal of Thermal Analisis. – 1995. – V. 43. – P. 21 – 31.

166. Auslender, V.L. ILU-type electron accelerator for industrial technologies / V.L. Auslender // Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physical research, B. –1994. – V.89. – P. 46 – 48.

167. Salimov, R.A. High power electron accelerators of ELV-series: status, development, applications / R.A. Salimov, V.G. Cherepkov, J.I. Golubenko, G.S. Krainov, B.M. Korabelnikov, S.A.

Kuznetsov, N.K. Kuksanov, A.B. Malinin, P.I. Nemytov // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – V. 57. – P. 661 – 665.

168. Bryazgin, A. A. Electron Accelerator for Energy up to 5.0 MeV and Beam Power up to 50 kW with X-ray Converter / A.A. Bryazgin // Problems of Atomic Science and Technology.– 2004. – V.1.– P. 21 – 23.

169. Ауслендер, В.Л. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства Института ядерной физики им. Будкера / В.Л. Ауслендер, В.В. Безуглов, А.А. Брязгин, Л.А. Воронин, В.А. Горбунов, М.В. Коробейников, В.Е. Нехаев, А.Д. Панфилов, В.С. Подобаев, В.О. Ткаченко, А.А. Тувик, Б.Л. Факторович // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2006. – Т.1, №2. – С. 89 – 96.

170. Cleland, M.R. Medium and high-energy electron beam radiation processing equipment for commercial applications / M.R. Cleland, L.A. Parks // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2003. – V. 208. – P. 74 – 89.

171. Matsuyama, S. Upgrading of the 4.5 MV Dynamitron accelerator at Tohoku University for microbeam and nanobeam applications / S. Matsuyama, K. Ishii, M. Fujisawa, Y. Kawamura, S. Tsuboi, K. Yamanaka, M. Watanabe, Y. Hashimoto, S. Ohkura, M. Fujikawa, T. Nagaya, K. Komatsu, H. Yamazaki, Y. Kikuchi // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2009. – V. 267, №12–13. – P. 2060 – 2064.

172. Ivanov, A.S. Present State of Works on Development of Electron Accelerators for Energy Consuming Processes at Efremov Research Institute. Prospects and Challenges in Application of Radiation for Treating Exhaust Gases / A.S. Ivanov, V.P. Maznev, V.P. Ovchinnikov, M.P. Svinin, N.G. Tolstun. – Warsaw, 2007.

173. Mehnert, R. Review of industrial applications of electron accelerators / R. Mehnert // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 1996. – V. 113. – P. 81 – 87.

174. Abramyan, E.A. Industrial Electron Accelerators and Applications / E.A. Abramyan. – New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.– 302 p.

175. Грибков, О.С. Радиационно-термический синтез сложных оксидных соединений: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Грибков Олег Сергеевич. – Новосибирск, 1993. – 142 с.

176. Gribkov, O.S. The use of electron accelerators in the processes of high temperature solid phase synthesis / O.S. Gribkov, A.P. Voronin, V.L. Auslender // Radiation Physics and Chemistry. – 1995. – V. 46, № 4-6. – P. 549 – 552.

177. А.с. 1451974 СССР МПК B22F 1/00, C04B 35/26. Способ синтеза ферритов / А.П. Суржиков, А.П. Воронин, О.С. Грибков, Ю.М. Анненков, А.И. Белов, В.Л. Ауслендер, В.С. Новиков, А.М. Притулов, Н.И. Сурага, В.А. Поляков, Г.Р. Карагедов, И.С. Соколов.– №4176492/31–02; заявл. 07.01.1987; опубл. 10.02.2000.

178. Кожемякин, В.А. Уплотнение литиевых ферритов при радиационно-термическом спекании / В.А. Кожемякин, А.М. Притулов, А.П. Суржиков, А.П. Воронин, О.С. Грибков, Г.Р. Карагедов, Ю.Н. Афанасьев // Известия СО АН СССР. –1990. – №5. – С. 116 – 120.

179. Суржиков, А.П. Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики / А.П. Суржиков, А.М. Притулов. – М.: Энергоатомиздат, 1998. – 217 с.

180. Анненков, Ю.М. Радиационная технология иттрий-бариевых купратов / Ю.М. Анненков, А.П. Суржиков, А.М. Притулов // Высокотемпературная сверхпроводимость. –1990. – С.73 – 85.

181. Суржиков, А.П. Влияние нормализующего отжига пресс-порошков ферритов на их уплотнение при радиационно-термическом спекании / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Известия ВУЗов. Физика. – 1999. – № 11. – С. 88 – 90.

182. Суржиков, А.П. Гомогенизация ферритовой керамики, спекаемой в поле мощного электронного облучения / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы. – 2000. – №5. – С. 66 – 70.

183. Ancharova, U.V. Synthesis and Staging of the Phase Formation for Strontium Ferrites in Thermal and Radiation Thermal Reactions / U.V. Ancharova, M.A. Mikhailenko, B.P. Tolochko, N.Z. Lyakhov, M.V. Korobeinikov, A.A. Bryazgin, V.V. Bezuglov, E.A. Shtarklev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.– 2015. – V. 81. – Article number 012122.

184. Анчарова, У.В. Влияние облучения релятивистскими электронами на кинетику синтеза $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ / У.В. Анчарова, М.А. Михайленко, Б.П. Толочко, А.Ю. Власов, М.Р. Шарафутдинов, А.А. Брязгин // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2013. – Т.8, №4. – С. 41 – 48.

185. Zhuravlev, V.A. Radiation-thermal synthesis of W-type hexaferrites / V.A. Zhuravlev, E.P. Naiden, R.V. Minin, V.I. Itin, V.I. Suslyaev, E.Yu. Korovin // IOP onference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81. – Article number 012003.

186. Kostishin, V.G. Preparation of 2000NN ferrite ceramics by a complete and a short radiation-enhanced thermal sintering process / V.G. Kostishin, V.G. Andreev, V.V. Korovushkin, D.N. Chitanov, N.A. Yudanov, A.T. Morchenko, A.S. Komlev, A.Yu. Adamtsov, A.N. Nikolaev // Inorganic Materials. – 2014. –V.50. – P. 1317.

187. Комлев, А.С. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических феррошпинелей: автореф. дис. … канд. тех. наук: 05.27.06/ Комлев Александр Сергеевич. – М., 2018. – 23 с.

188. Костишин, В.Г. Получение методом радиационно-термического спекания MgZn-ферритов с уровнем свойств NiZn-феррита марки 600НН / В.Г. Костишин, В.Г. Андреев, И.И. Канева, Л.В. Панина, Д.Н. Читанов, Н.А. Юданов, А.С. Комлев, А.Н. Николаев // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – №5(50). – С. 228 – 235.

189. Костишин, В.Г. Структура и свойства MnZn-ферритовой керамики, полученной методом радиационно-термического спекания / В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Л.В. Панина, А.С. Комлев, Н.А. Юданов, А.Ю. Адамцов, А.Н. Николаев В.Г. Андреев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2013. – №2. – С. 53 – 59.

190. Kostishyn, V. Obtaining anisotropic hexaferrites for the base layers of microstrip SHF devices by the radiation-thermal sintering / V. Kostishyn, I. Isaev, S. Scherbakov, A. Nalogin, E. Belokon, A. Bryazgin // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – V.5 – P. 32 – 39.

191. Исаев, И.М. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических гексагональных ферритов $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{12-x}(Al,Ni,Ti,Mn)_xO_{19}$ для постоянных магнитов и подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники: дисс. … канд. тех. наук: 05.27.06 / Исаев Игорь Магомедович. – М., 2017. – 197 с.

192. Блейхер, Г.А. Тепломассоперенос в твердом теле под действием мощных пучков заряженных частиц / Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков, О.В. Пащенко. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999.– 176 с.

193. Степанов, В.А. Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах / В.А. Степанов // Журнал технической физики. – 1998. – Т.68, №8. – С. 67 – 72.

194. Канимов, Б.К. Радиационно-термическая активация диффузионно-контролируемых твердофазовых реакций: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Канимов Булат Камжанович. – Алма-Ата, 1990. – 292 с.

195. Гришаев, В.В. О механизме электронно-термического спекания ферритов / В.В. Гришаев, Б.М. Лебедь // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1985. – №1. – С.18 – 24.

196. Гришаев, В.В. Радиационная гомогенезация ферритовых порошков / В.В. Гришаев, А.П. Ерастова, Б.М. Лебедь // Электронная техника. Материалы. – 1983. – № 10. – С. 32 – 36.

197. Dienes, G.J. Radiation enhanced diffusion in solids / G.J. Dienes, A.C. Damask // Journal of Applied Physics. – 1958. – V.29, №12. – P. 1713 – 1721.

198. Маннанова, Х.Х. Исследование физических механизмов радиолиза сульфида кадмия: автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук: / Х.Х. Мананова. – Ташкент, 1972. – 21 с.

199. Вавилов, В.С. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках / В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. – М.: Наука, 1981. – 368 с.

200. Мак, Б.Т. Радиационно стимулированная диффузия меди в сульфиде кадмия / Б.Т. Мак // Неорганические материалы. – 1996. –Т. 32, № 10. – С. 1184 – 1186.

201. Карпов, В.Г. Ионизационный механизм усиления диффузии в полупроводниках / В.Г. Карпов, М.И. Клингер // Письма в ЖТФ. – 1980. –Т. 6, № 23. – С. 1436 – 1442.

202. Винецкий, В.Л. Теория рекомбинационно-стимулированных атомных скачков в кристаллах / В.Л. Винецкий, Г.Е. Чайка // Физика твердого тела. – 1986 – Т. 28, № 11. – С. 3489 – 3495.

203. Карагедов, Г.Р. Влияние предыстории реагентов и условий проведения реакции на кинетику синтеза пентаферрита лития / Г.Р. Карагедов, Е.А. Коновалова, О.С. Грибков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1991. – В. 27, № 2. – С. 365 – 369.

204. Алукер, Э.Д. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах / Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. – Рига: Зинатне, 1987. – 186 с.

205. Мак, Б.Т. Радиационная перезарядка примесей в полупроводниках / Б.Т. Мак // Журнал технической физики. – 1993. – Т. 63, № 3. – С. 173 – 176.

206. Инденбом, В.Л. Новая гипотеза о механизме радиационно-стимулированных процессов / В.Л. Инденбом // Письма в ЖЭТФ. – 1979. –Т.5, № 9. – С.489 – 492.

207. Анненков, Ю.М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при интенсивном облучении ионизирующей радиацией: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07/ Анненков Юрий Михайлович.– Томск, 2002.– 42 с.

208. Притулов, А.М. Явление высокотемпературной радиационно-стимулированной диффузии иновалентной примеси в ионных кристаллах / А.М. Притулов, А.П. Суржиков, Н.Ю. Шумилов // Письма в ЖТФ. – 1989.– Т.15, № 12. – С. 82 – 84.

209. Воронин, А.П. Радиационно-термический эффект при спекании оксида европия в пучке ускоренных электронов / А.П. Воронин, В.А. Неронов, Г.Ф. Мелихова // Доклады Академии наук. – 1981. – Т.258, №6. – С.1393 – 1396.

210. Анненков, Ю.М. Физические основы высотемпературного электронно-лучевого модифицирования керамических структур / Ю.М. Анненков // Изв. Вузов. Физика. – 1996. – № 11. – С.176 – 192.

211. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. – М.: Изд. Иностр. Лит., 1963. – 275 с.

212. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.

213. Jander, W.I. / W.I. Jander // Angewandte Chemie. –1928. – V.41, №3. – P. 75 – 79.

214. Dünwald, H. Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen / H. Dünwald, C. Wagner // Zeitschrift für Physikalische Chemie. –1934. –V. B24, №1. – P. 53 – 58.

215. Гинстлинг, А.М. О диффузионной кинетике реакций в сферических частицах / А.М. Гинстлинг, Б.И. Броунштейн // Журнал прикладной химии. – 1950. – Т. 23, № 12. – С. 1249 – 1259.

216. Carter, R.E. Kinetic model for solid-state reactions / R.E. Carter // Chemical Physics. – 1961. – V.34, №6. – P. 2010 – 2015.

217. Tamman, G. Über die diffusion des kohlenstoffs in metalle und in die mischkristalle des eisens / G. Tamman // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1922. – Bd.122, №1. – P. 27 – 43.

218. Kröger, C. / C. Kröger, G. Ziegler // HGlastechn. Ber. –1953. – V.26, №11. – P. 346 – 353.

219. Hulbert, S.F. Models for solid-state reactions in powdered compacts: a review / S.F. Hulbert // Journal of British Ceramic. Society. – 1969. – V.6, №1. – P. 11 – 19.

220. Олейников, Н.Н. Образование $LiFeO_2$ в системе $Li_2O$ – $Fe_2O_3$ / Н.Н. Олейников, Т.Н. Судзиловская, Е.Г. Степанов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. –1987.– Т. 23, № 10. – С. 1696 – 1699.

221. Олейников, Н.Н. Влияние химической предыстории гематита на кинетику взаимодействия с карбонатом лития / Н.Н. Олейников, И.Н. Радомский, Ю.Д. Третьяков // Вестник МГУ, Химия. – 1973. – Т. 14, № 4. – С. 447 – 450.

222. Johnson, D.W. Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems / D.W. Johnson, P.K. Gallagher, P. Barret. – Amsterdam: Elsevier, 1975. – P. 573.

223. Олейников, Н.Н. Способ разделения одновременно протекающих стадий твердофазного процесса / Н.Н. Олейников, А.В. Шумянцев // Вестник МГУ. Химия. – 1974. – Т.15, №4. – С. 750 – 751.

224. Радомский, И.Н. Исследование кинетики и механизма взаимодействия гематита с карбонатом лития: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.01 / Радомский Игорь Николаевич. – М., 1974. – 17 с.

225. Локотош, Т.А. Кинетика разложения и взаимодействия углекислотного лития с некоторыми окислами металлов / Т.А. Локотош // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т.19, № 10. – С. 1496 – 1498.

226. Локотош, Т.А. Влияние соотношения исходных компонентов на ферритизацию в системе $Li_2CO_3$-$Fe_2O_3$ / Т.А. Локотош, С.С. Лисняк // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – Т.12, № 7. – С. 1272 – 1275.

227. Лисняк, С.С. Взаимодействие карбоната лития с ферритами / С.С. Лисняк, М.В. Фольта // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27, № 9. – С. 1920 – 1922.

228. Верещагин, В.И. Модифицированная керамика с перовскитовыми и шпинелевыми фазами / В.И. Верещагин, П.М. Плетнёв, А.П. Суржиков, В.Е. Фёдоров. – 2-е изд. – Новосибирск: Наука, 2009. – 324 с.

229. Верещагин, В.И. Функциональная керамика / В.И. Верещагин, П.М. Плетнёв, А.П. Суржиков, В.Е. Фёдоров. – Новосибирск: ИНХ СО РАН; Томск: ТПУ, 2004. – 350 с.

230. Berzin, A.A. The Imry-Ma Phase in a Nanocrystalline Ferromagnet / A.A. Berzin, A.I. Morozov, A.S. Sigov // Physics of Solid State. – 2018. – V. 60. – P. 1733 – 1736.

231. Rusakov, V.S. Analysis of the magnetic structure of the $BiFeO_3$ multiferroic by Mössbauer spectroscopy / V.S. Rusakov, V.S. Pokatilov, A.S. Sigov // Doklady Physics. – 2018. – V. 63. – P. 223 – 226.

232. Darinskii, B. Influence of depolarizing fields and screening effects on phase transitions in ferroelectric composites / B. Darinskii, A. Sidorkin, A. Sigov, N. Popravko // Materials. – 2018. – V. 11. – 85.

233. Darinskii, B.M. Thermodynamic description of the magnetoelectric effect and phase transitions in antiferromagnetic crystals / B.M. Darinskii, A.P. Lazarev, A.S. Sigov // Ferroelectrics. – 2016. – V. 501. – P. 39 – 44.

234. Krutov, V.V. Formation of micro- and nanodomain structures in ferroelectric films by interfering hypersound / V.V. Krutov, A.S. Sigov, A.A. Shchuka // Doklady Physics. – 2016. – V. 61. – P. 332 – 334.

235. Потапов, А.А. Фрактальный подход к описанию релятивистских эффектов в ферромагнетиках / А.А. Потапов, А.Э. Рассадин, А.С. Сигов // Фундаментальные Проблемы Радиоэлектронного Приборостроения. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 13 – 18.

236. Плетнев, П.М. Радиопоглощающие ферриты, структурные и технологические их особенности / П.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 3. – С. 3 – 9.

237. Плетнев, П.М. Радиопоглощающие свойства ферритовых поглотителей разного структурного типа / П.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 4-5. – С. 40 – 45.

238. Смирнов, Д.О. Композиционные радиопоглощающие материалы на основе ферримагнитных соединений: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.09.02 / Смирнов Денис Олегович. – М: 2009. – 20 с.

239. Rezlescu, N. Lithium ferrite for gas sensing applications, / N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa // Sens. Actuators B. – 2008. – V. 133. – P. 420 – 425.

240. Вейс, М.Э. Ускорители серии ЭЛВ и их применение в радиационно-технологических процессах / М.Э. Вейс, Ю.И. Голубенко, Н.К. Куксанов, П.И. Немытов // Наука – производству. – 2003. – № 7. – С. 5 – 10.

241. Конюшков, Г.В. Ферриты и их соединения с металлами и керамикой / Г.В. Конюшков, Б.М. Зотов, Э.И. Меркин – М.: Энергия, 1979. – 232 с.

242. Пат. 121367 Российская Федерация, МПК G01K 13/00. Устройство для измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим облучением / С.А. Гынгазов, Е.Н.Лысенко; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2012124584/28; заявл. 14.06.2012; опубл. 20.10.2012.

243. Пат. 121929 Российская Федерация, МПК G01K 13/08. Устройство для измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим облучением / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко; А.П. Суржиков; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2012129581/28; заявл. 12.07.2012; опубл. 10.11.2012.

244. Пат. 138089 Российская Федерация, МПК G01K 13/00. Устройство для измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим облучением / А.П. Суржиков, В.И. Сусляев, В.А. Журавлев, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Е.Ю. Коровин; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет. – № 2013143078/28; заявл. 23.09.2013; опубл. 27.02.2014.

245. Katz, L. Range-energy relations for electrons and the determination of beta-ray end-point energies by absorption / L. Katz, A. S. Penfold // Reviews of Modern Physics. – 1952. – T.24. – C. 28 – 44.

246. Oane, M. Thermal phenomena induced in a small tungsten sample during irradiation with a few MeV electron beam: Experiment versus simulations / M. Oane, D. Toader, N. Iacob, C.M. Ticos // Nuclear Instruments and Methods B. – 2014. – V. 337. – P.17 – 20.

247. Пат. 2168156 Российская Федерация, МПК G01K7/02; G01J5/12; G21C17/112. Способ измерения максимальной температуры объекта при нагревании его облучением электронным пучком / А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Р.С. Шабардин; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 99124177; заявл. 15.11.1999; опубл. 27.05.2001.

248. Вайсман, А.Ф. Измерение температур в мощных пучках ускоренных электронов /А.Ф. Вайсман, А.П. Воронин, О.С. Грибков. – Новосибирск: препринт 85-87 ИЯФ СО АН СССР, 1985. – 20 с.

249. Суржиков, А.П. Практическая термометрия в материалах при их обработке мощным пучком электронов / А.П. Суржиков, А.Ф. Вайсман, А.П. Воронин // Техника средств связи. Сер. Локальные оптические системы связи. – Москва, 1991. – вып.1. – С. 28 – 36.

250. Никифоренко, И.В. Спекание ферритовой керамики потоками высокоэнергетических электронов: автореф. дис. … канд. тех. наук: 05.17.11 / Никифоренко Ирина Владимировна. – Томск: 2000. – 21 с.

251. Zhuravlev, V.A. Computer simulation of processes of radiation-thermal heating / V.A. Zhuravlev, V.A. Meshcheriakov, V.I. Suslyaev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V.81. – Article number 012054.

252. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно - оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

253. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – С. 39 – 134.

254. Штольц, А.К. Рентгеновский фазовый анализ / А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов. – Екатеринбург: Изд. ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. – 24 с.

255. Kraus, W. POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns / W. Kraus, G. Molze // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – V. 29. – P. 301 – 303.

256. Puerta, J. Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape / J. Puerta // Applied Optics. – 1981. – V. 20. – P. 3923 – 3928.

257. Dasgupta, P. On use of pseudo-Voigt profiles in diffractions line broadening analyses / P. Dasgupta // Fisika A (Croatia). – 2000. – V. 9, №2. – P. 61 – 66.

258. Warren, B.L. The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns / B.L. Warren, B. E. Averbach // Journal of Applied Physics. – 1950. – V.21. – P. 595 – 599.

259. Williamson, G.K. X- ray line broadening from field aluminium and wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // Acta Metallurgy. –1953. – V.1. – P. 22 – 31.

260. Young, R. A. Introduction to the Rietveld method / R.A. Young. – Oxford: Oxford University Press, 1993.– 298 p.

261. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography . – 1996.–V. 2. – P.65 – 71.

262. Летюк, Л. М. Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. –Л.: Химия, 1983. – 256 с.

263. Альмяшев, В.И. Термические методы анализа: учеб. пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. – СПб., 1999. – 40 с.

264. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М.: Изд. Мир, 1978. – 528 с.

265. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – М.: Изд. Мир, 1987. – 455 с.

266. Opffermann, J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression / J. Opffermann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – T.60. – C. 641.

267. Flynn, J. Quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data / J. Flynn, L. A. Wall // Journal of Polymer Science Polymer Letters. – 1966. – V.4. – P. 323 – 328.

268. Ozawa, T. A new method of analysing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bulletin of the Chemical Society Japan. –1965. – V.38. – P.1881– 1886.

269. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger //Analytical Chemistry. – 1957. – V.29. – P. 1702.

270. Friedman, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H.L. Friedman // Journal of Polymer Science Part C. – 1964. – V.6. – P.183 – 195.

271. Brown, M.E. Reaction in Solid State. Comprehensive Chemical Kinetics / M.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Gallway. – Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co, 1980.

272. Moukhina, E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments / E. Moukhina // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – V.109. – P. 1203 – 1214.

273. Marquardt, D.W. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters / D.W. Marquardt // SIAM Journal of Applied Mathematics – 1963.– V.11. – P. 431.

274. Gallagher, P.K. Thermomagnetometry / P.K. Gallagher // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1997. – V. 49. – P. 33 – 44.

275. Lin, D.M. TG(M) and DTG(M) techniques and some of their applications on material study/ D.M. Lin, H.S. Wang, M.L. Lin, M.H. Lin, Y.C. Wu // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – V.58. – P. 347 – 353.

276. Warne, S.J. Thermomagnetometry / S.J. Warne, P.K. Gallagher // Thermochimica Acta. –1987. – V.110. – P. 269 – 279.

277. Sanders, J.P. Thermomagnetometric evidence of $\gamma$-$Fe_2O_3$ as an intermediate in the oxidation of magnetite / J.P. Sanders, P.K Gallagher // Thermochimica Acta. – 2003. – V. 406. – P. 241 – 243.

278. Norem, S.D. The use of magnetic transitions in temperature calibration and performance evaluation of thermogravimetric systems / S.D. Norem, M.J. O'Neill, A.P. Gray // Thermochimica Acta. – 1970. – V.1. – P. 29 – 38.

279. Brown, M.E. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Principles and Practice. / M.E. Brown. – 1998. – V. 1. – P. 691.

280. Weddle, B.J. Further studies on the use of simultaneous TM/DTA to establish magnetic transition temperatures / B.J. Weddle, S.A. Robbins, P.K. Gallagher // Pure and Applied Chemistry. –1995. – V.67. – P. 1843 – 1847.

281. Luciani, G. Thermal evolution of ferromagnetic metallic glasses. A study using TG(M) technique/ G. Luciani, A. Costantini, F. Branda, P. Scardi, L. Lanotte // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – V.72. – P.105 – 111.

282. Жиляков, С.М. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков / С.М. Жиляков, Е.П. Найден. – Томск, Изд. – во Том. ун. – та, 1990. – 224 с.

283. Berbenni, V. Solid state reaction study of the system $Li_2CO_3/Fe_2O_3$ / V. Berbenni, A. Marini, D. Capsoni // Z. Naturforschung. – 1998. – 53. – P. 997 – 1003.

284. Surzhikov, A.P. Analysis of the phase composition and homogeneity of ferrite lithium-substituted powders by the thermomagnetometry method / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V.112. – P. 739 – 745.

285. Суржиков, А.П. Контроль фазового состава литийзамещенных ферритов методом ТГ(М)/ДТГ(М) / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Е.А. Васендина // Контроль. Диагностика. – 2012 – №. 11 – С. 37 – 41.

286. Astafyev, A.L. Development of control method for ferrite phase composition using thermomagnetometric analysis / A.L. Astafyev, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, N.A. Neudahina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – V.66. – Article number 012037.

287. Astafyev, A.L. Estimation of thermomagnetometry method sensitivity for magnetic phase determination / A.L. Astafyev, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110. – Article number 012090.

288. Astafyev, A.L. Thermomagnetometric analysis of lithium ferrites / A.L. Astafyev, A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. –V.136. – P. 441 – 445.

289. Никитин, Ю.И. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков / Ю.И. Никитин, Г.А. Петасюк // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 1. – С. 77 – 93.

290. Конюшков, Г.В. Ферриты и их соединения с металлами и керамикой / Г.В. Конюшков, Б.М. Зотов, Э.И. Меркин. – М.: Энергия, 1979. – 232 с.

291. Пат. 2559323 Российская Федерация, МПК G01N 27/72. Устройство для определения содержания феррита в материале / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2014114332/28; заявл. 10.04.2014; опубл. 10.08.2015.

292. Пат. 2619310 Российская Федерация, МПК G01N 27/72. Устройство для определения содержания феррита в материале / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2016107530; заявл. 01.03.2016; опубл. 15.05.2017.

293. Пат. 144586 Российская Федерация, МПК G01N 25/00; G01N 27/72. Устройство для термомагнитных измерений / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2014114481/28; заявл. 11.04.2014; опубл. 27.08.2014.

294. Пат. 2015619322 Российская Федерация. Формирование отчета по фазовому составу ферритов / А.Л. Астафьев, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев; заявитель Томский политехнический университет. – № 2015616112; заявл. 06.07.2015; опубл. 20.09.2015.

295. El-Shobaky, G.A. Solid-solid interactions between ferric oxide and lithium carbonate and the thermal stability of the lithium ferrites produced / G.A. El-Shobaky, A.A. Ibrahim // Thermochimica Acta. – 1987. – V.118. – P. 151 – 158.

296. Белов, К.П. Ферриты в сильных полях / К.П. Белов. – М.: Наука, 1972. – 200 с.

297. Srivastava, C.M. Exchange Constants in Spinel Ferrites / C.M. Srivastava, G. Srinivassan, N.G. Nanadicar // Physical Review. – 1979. – V.19, № 1. – P. 499 – 508.

298. Lysenko, E.N. Microstructure and reactivity of $Fe_2O_3$-$Li_2CO_3$-ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, V.A. Vlasov, A.P. Surzhikov // Thermochimica Acta. – 2018. – V.664. – P. 100 – 107.

299. Lysenko, E.N. TG study of the $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ ferrite synthesis / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110. – Article number 012092.

300. Лысенко, Е.Н. Влияние скорости нагрева реакционной смеси на твердофазное взаимодействие при неизотермическом синтезе $LiFe_5O_8$ [Электронный ресурс] / Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.В. Малышев, О.В. Гальцева // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №. 5. – С. 83 – 87. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r7105.

301. Lysenko, E.N. Investigation of heating rate effect on solid-phase interaction in $Li_2CO_3$ - $Fe_2O_3$ reaction mixture / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, E.A. Vasendina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81. – Article number 012104.

302. Суржиков, А.П. Влияние степени компактирования реакционной смеси на неизотермический синтез пентаферрита лития / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, А.Н. Соколовский, В.А. Власов, Е.А. Васендина // Ж. Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 2. – С. 204 – 207.

303. Nikolaev, E.V. Kinetic Analysis of Lithium-Zinc Ferrite Synthesis by Thermogravimetric Method / E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko // Advanced Materials Research. – 2015. – V. 1085. – P. 255–259.

304. Lysenko, E.N. Thermal analysis study of $LiFeO_2$ formation from $Li_2CO_3$-$Fe_2O_3$ mechanically activated reagents / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, E.V. Nikolaev, V.A. Vlasov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V.134. – P.81 – 87.

305. Суржиков, А.П. Оценка фазового состава литийзамещенных ферритов с помощью термомагнитометрического анализа и математического моделирования / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.Л. Астафьев, В.А. Власов, А.В. Малышев // Контроль. Диагностика. – 2014. – №. 11. – С. 30 – 33.

306. Lysenko, E.N. Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagnetometric analysis / E.N. Lysenko, A.L. Astafyev, V.A. Vlasov, A.P. Surzhikov // Journal of Magnetism and magnetic materials. – 2018. – V.465. – P. 457 – 461.

307. Лысенко, Е.Н. Определение фазового состава и гомогенности порошков литиевых ферритов методом термогравиметрии в магнитном поле / Е.Н. Лысенко, Е.А. Васендина, А.М. Притулов, А.П. Суржиков, О.В. Гальцева // Ж. Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №. 4-5. – С. 14 – 19.

308. Surzhikov, A.P. Thermogravimetric investigation of the effect of annealing conditions on the soft ferrite phase homogeneity / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.A. Vasendina, A.N. Sokolovskiy, V.A. Vlasov, A.M. Pritulov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – V.104, № 2. – С. 613 – 617.

309. Лысенко, Е.Н. Намагниченность порошковой смеси $LI_2CO_3$-$Fe_2O_3$-ZnO, ферритизованной в пучке ускоренных электронов / Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.Н. Соколовский, А.А. Кондратюк, О.В. Гальцева // Ж. Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, №. 1/3. – С. 71 – 74.

310. Павлов, С.В. Типовые задачи по химии твердого тела. Рентгенография: методическое пособие / С.В. Павлов, Е.В. Болдырева. – Новосибирск, 1998. – 53 с.

311. Zdujić, M. The ball milling induced transformation of $\alpha$-$Fe_2O_3$ powder in air and oxygen atmosphere / M. Zdujić, C. Jovalekić, Lj. Karanović, M. Mitrić // Matereals Science and Engineering A. – 1999. – V. 262. – P. 204 – 213.

312. Lysenko, E.N. The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, S.P. Zhuravkov, V.A. Vlasov, A.V. Pustovalov, N.A. Yavorovskii // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. –2014. – V.115. – P. 1447 – 1452.

313. Sanders, J.P. Kinetics of the oxidation of magnetite using simultaneous TG/DSC / J.P. Sanders, P.K. Gallagher // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – V.72. – P. 777 – 789.

314. Sanders, J.P. Thermomagnetometric evidence of γ-$Fe_2O_3$ as an intermediate in the oxidation of magnetite / J.P. Sanders, P.K. Gallagher // Thermochimica Acta. – 2003. – V.406. – P. 241 – 243.

315. Osaka, T. Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays / T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa, H. Iida // Analitical and Bioanalitical Chemistry. –2006. – V.384. – P. 593 – 600.

316. Grigorie, A.C. Obtaining of γ-Fe2O3 nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol–iron nitrate mixtures / A.C. Grigorie, C. Muntean, M. Stefanescu // Thermochimica Acta. – 2015. – V.621. – P. 61 – 67.

317. Sakurai, Y. Low temperature synthesis and electrochemical characterization of $LiFeO_2$ cathodes / Y. Sakurai, H. Arai, S. Okada, J. Yamaki // Journal of Power Sources. – 1997. – V. 68. – P. 711 – 715.

318. Пат. 2359784 Российская Федерация, МПК B22F 9/14. Способ получения высокодисперсных порошков неорганических веществ / Н.А. Яворовский, В.С. Седой; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет; ИСЭ СО РАН. – № 2007141147/02; заявл. 06.11.2007; опубл. 27.06.2009.

319. Поваров, В.Г. Кинетика процесса образования феррита в системе $Li_2CO_3$-$Fe_2O_3$ / В.Г. Поваров, Э.П. Бляндур // Кинетика и катализ. – 1999. – Т.40, № 4. – С. 520 – 524.

320. Baranchikov, A.E. Kinetics of the formation of zinc ferrite in ultrasonic field / A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, G.P. Murav`eva // Doklady Chemistry. – 2004. – V.397. – P.146 – 148.

321. Суржиков, А.П. Исследование влияния механоактивации исходных реагентов на неизотермический синтез литиевого феррита / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, А.М. Притулов, О.Г. Казаковская // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, №.6. – С. 69 – 74.

322. Lysenko, E.N. Nonisothermal synthesis of mechanically activated lithium-substituted ferrites / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, A.V. Malyshev, V.A Vlasov // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: the Book of Abstracts of the IV International Conference. – Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ, 2013 – P. 161.

323. Суржиков, А.П. Образование $LiFe_5O_8$ из механоактивированной смеси $Li_2CO_3$–$Fe_2O_3$ / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, О.Г. Васильева // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, №. 1/2. – С. 159 – 162.

324. Lysenko, E.N. Thermal analysis study of solid-phase synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrites from mechanically activated reagents / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, A.V. Malyshev, V.A Vlasov, E.V. Nikolaev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – Vol. 122, №. 3. – P. 1347 – 1353.

325. Lysenko, E.N. The influence of reagents ball milling on the lithium ferrite formation / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov, S.A. Nikolaeva, I.V. Plotnikova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – P.1–9.

326. Самсонова, Г.В. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 455 с.

327. Суржиков, А.П. Влияние температуры обжига на кинетику радиационно-термического синтеза пентаферрита лития / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, О.В. Гальцева, В.А. Власов, А.Н. Соколовский // Ж. Известия вузов. Физика. – 2008. – Т.51, № 11/2. – с. 184 – 187.

328. Суржиков, А.П. Радиационно-термический синтез замещенных литиевых феррошпинелей / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.Н. Соколовский, Е.А. Васендина // Ж. Известия вузов. Физика. – 2009. – Т.52, № 8/2. – С. 469 – 472.

329. Суржиков, А.П. Калориметрические исследования радиационно-термически синтезированного пентаферрита лития / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.Н. Соколовский, Е.А. Васендина // Ж. Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – Т. № 2. – С. 187 – 190.

330. Surzhikov, A.P. Calorimetric investigation of radiation-thermal synthesized lithium pentaferrite / A.P. Surzhikov, A.M. Pritulov, E.N. Lysenko, A.N. Sokolovskiy, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – V.101. –№ 1. – С. 11 – 13.

331. Лысенко, Е.Н. Намагниченность порошковой смеси $LI_2CO_3$-$Fe_2O_3$-ZnO, ферритизованной в пучке ускоренных электронов / Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.Н. Соколовский, А.А. Кондратюк, О.В. Гальцева // Ж. Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, №. 1/3. – С. 71 – 74.

332. Суржиков, А.П. Гомогенность литий-цинковых ферритов после обжига смеси реагентов электронным пучком / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Е.А. Васендина, А.А. Кондратюк // Ж. Известия вузов. Физика. – 2011. –Т. 54, №. 1/3. – С. 246 – 251.

333. Васендина, Е.А. Применение электронных пучков для повышения эффективности твердофазного синтеза оксидных материалов / Е.А. Васендина, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.Н.

Соколовский, А.П. Суржиков, А.М. Притулов // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т.18, №4. – С. 6 – 12.

334. Surzhikov, A.P. Influence of solid-phase ferritization method on phase composition of lithium-zinc ferrites with various concentration of zinc / A.P. Surzhikov, A.M. Pritulov, E.N. Lysenko, A.N. Sokolovskii, V.A. Vlasov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. –2012. –V. 109, №. 1. – P. 63 – 67.

335. Surzhikov, A.P. Dependence of lithium–zinc ferrospinel phase composition on the duration of synthesis in an accelerated electron beam / A.P. Surzhikov, A.M. Pritulov, E.N. Lysenko, A.N. Sokolovskii, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – V. 110, №2. – P. 733 – 738.

336. Surzhikov, A.P. Solid-state synthesis of lithium-zinc ferrites by a high-energy electron beam heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // Proceedings 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST - 2012). – Tomsk: TPU Press, 2012. – V.1. – P. 86 – 89.

337. Суржиков, А.П. Радиационно-термический синтез литий-титановых ферритов / А.П. Суржиков, Е.А. Васендина, В.А. Власов, Е.Н. Лысенко, О.Г. Казаковская // Радиационная физика твердого тела: труды XXII Международной конференции, г. Севастополь. – Москва: НИИ ПМТ, 2012. – С. 671 – 679.

338. Surzhikov, A.P. Magnetization study in solid state formation of lithium-titanium ferrites synthesized by electron beam heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.V. Malyshev, E.A. Vasendina // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 176. – P. 110 – 114.

339. Surzhikov, A.P. Effect of powder compaction on radiation-thermal synthesis of lithium-titanium ferrites / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.V. Malyshev, M.V. Korobeynikov, M.A. Mikhailenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 168. – Article number 012090.

340. Surzhikov, A.P. Influence of reagents mixture density on the radiation-thermal synthesis of lithium-zinc ferrites / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.V. Malyshev, M.V. Korobeynikov, M.A. Mikhailenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 168. – Article number 012093.

341. Суржиков, А.П. Кинетика процесса фазообразования в системе $Li_2CO_3$–$TiO_2$–$Fe_2O_3$ при радиационно-термическом синтезе / А.П. Суржиков, Е.А. Васендина, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев // Перспективные материалы. – 2013. – №. 8. – С. 5 – 10.

342. Surzhikov, A.P. Kinetics of phase formation in a $Li_2CO_3$-$TiO_2$-$Fe_2O_3$ system during radiation-thermal synthesis / A.P. Surzhikov, E.A. Vasendina, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – V.5, №2. – P.102 – 106.

343. Surzhikov, A.P. X-ray Diffraction and Magnetic Investigations of Lithium-Zinc Ferrites Synthesized by Electron Beam Heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.A. Sheveleva, A.V. Malyshev, A.L. Astafyev, V.A. Vlasov // Journal of Electronic Materials. – 2018. – V.47, №2. – P. 1192 – 1200.

344. Surzhikov, A.P. Investigation of the process of ferrite formation in the $Li_2CO_3$-ZnO-$Fe_2O_3$ system under high-energy actions / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 56, №.6. – P. 681 – 685.

345. Суржиков, А.П. Исследование процесса ферритообразования в системе $Li_2CO_3$-ZnO-FeO в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Е.В. Николаев // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, №.6. – С. 69 – 73.

346. Суржиков, А.П. Синтез Li-Zn феррита в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.В. Малышев // Радиационная физика твердого тела: труды XXIII Международной конференции, г. Севастополь. – Москва: НИИ ПМТ, 2013. – С. 462 – 469.

347. Суржиков, А.П. Получение литий замещенного феррита в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.В. Малышев // Перспективные материалы. – 2014. – №. 3. – С. 11 – 15.

348. Vlasov, V.A. High Energy Effect in Li-Ti-Zn Ferrite Syntesis / V.A. Vlasov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev // Proceedings International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – Новосибирск: IEEE Russia Siberia Section, 2015.

349. Суржиков, А.П. Кинетический анализ радиационно-термического синтеза литий-цинковых ферритов [Электронный ресурс] / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Е.А. Васендина, А.М. Притулов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №. 3. – С. 1 – 8. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/103-6168.

350. Суржиков, А.П. Кинетический анализ радиационно-термического синтеза литий-замещенных ферритов / А.П. Суржиков, Е.А. Васендина, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, №1/2. – С. 155 – 158.

351. Суржиков, А.П. Твердофазное образование литий-титановых ферритов в условиях нагрева электронными пучками импульсного и непрерывного действия / А.П. Суржиков, В.А. Власов, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев // Радиационная физика твердого тела: труды XXV Международной конференции, Севастополь. – Москва: НИИ ПМТ, 2015. – С. 387 – 397.

352. Lysenko, E.N. Synthesis of substituted lithium ferrites under the pulsed and continuous electron beam heating / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.V. Malyshev, A.A. Bryazgin, M.V. Korobeynikov, M.A. Mikhailenko // Nuclear Instruments and Methods in

Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V.392. – P. 1 – 7.

353. Tabuchi, M. Preparation of $AFeO_2$ (A=Li, Na) by hydrothermal method / M. Tabuchi, K. Ado, H. Sakaebe, C. Masquelier, H. Kageyama, O. Nakamura // Solid State Ionics. – 1995. –V.79. – P. 220.

354. Surzhikov, A.P. Investigation of the composition and electromagnetic properties of lithium ferrite $LiFe_5O_8$ ceramics synthesized from ultradisperse iron oxide / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, E.V. Nikolaev, V.A. Vlasov, S.P. Zhuravkov // Russian Physical Journal. – 2015. –57. – P. 1342 – 1347.

355. Yang, Y. Effects of $Bi_2O_3$-$Nb_2O_5$ additives on microstructure and magnetic properties of low-temperature-fired NiCuZn ferrite ceramics / Y. Yang, H. Zhang, J. Li, F. Xu, G. Gan, D. Wen // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 10545 – 10550.

356. Luo, Q. Effects of $Bi_2O_3$ addition on power loss characteristics of low-temperature-fired NiCuZn ferrites / Q. Luo, H. Su, X. Tang, Z. Xu, Y. Li, Y. Jing // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 16005 – 16009.

357. Xie, F. Improved sintering characteristics and gyromagnetic properties of low-temperature sintered $Li_{.42}Zn_{.27}Ti_{.11}Mn_{.1}Fe_{2.1}O_4$ ferrite ceramics modified with $Bi_2O_3$-ZnO-$B_2O_3$ glass additive / F. Xie, L. Jia, F. Xu, J. Li, G. Gan, H. Zhang // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 13122 – 13128.

358. Xu, F. Influence of LZN nanoparticles on microstructure and magnetic properties of Bi-substituted LiZnTi low-sintering temperature ferrites / F. Xu, D. Zhang, G. Wang, H. Zhang, Y. Yang, Y. Liao, L. Jin, Y. Rao, J. Li, F. Xie, G. Gan // Ceramics International. – 2019. – V.45. – P. 1946–1949.

359. Argentina, G.M. Microwave lithium ferrites: An overview / G.M. Argentina, P.D. Baba // IEEE Trans. Microwave theory and techniques MTT. – 1974. – V.22. – P.652 – 658.

360. Яворовский, Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва / Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. –1994. – № 4. – С. 114 – 136.

361. Пат. 2048278 Российская Федерация, МПК B22F 9/14. Установка для получения высокодисперсных порошков неорганических материалов электрическим взрывом и реактор для взрыва металлической заготовки / Н.А. Яворовский, В.И. Давыдович, Б.А. Биль; патентообладатель АО Сервер. – № 5004107/02; заявл. 18.07.1991; опубл. 20.11.1995.

362. Суржиков, А.П. Зернограничная диффузия в поликристаллических ферритах с различной величиной межзеренного потенциального барьера / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян // Известия вузов. Физика. – 2004. – №3. – С. 82 – 86.

363. Гынгазов, С.А. Взаимодействие литий-титановой ферритовой керамики с воздушной атмосферой в процессе ее спекания / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, М.С. Петюкевич, Т.С. Франгульян // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т.50, № 2. – С. 35 – 40.

364. Суржиков, А.П. Действие радиационно-термической обработки на диффузию кислорода в поликристаллические ферриты / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – №6. – С. 5 – 10.

365. Суржиков, А.П. Влияние ионизации атмосферы на диффузию кислорода в поликристаллических ферритах при электронном облучении / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян // Известия вузов. Физика. – 2003. – №9. – С. 81 – 85.

366. Суржиков, А.П. Влияние радиационно-термического отжига на протекание восстановительных реакций в поликристаллических ферритах / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов // Перспективные материалы. – 2004. – №5. – С.74 – 79.

367. Lamonova, S.A. Influence of mechanical milling conditions on the dispersity of lithium ferrite / S.A. Lamonova , E.N. Lysenko, A.V. Malyshev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 93.– Article number 012035.

368. Lysenko, E. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high energy ball mill / E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. –V.134. – P.127 – 133.

369. Суржиков, А.П. Исследование структуры и электромагнитных свойств литиевой ферритовой керамики $LiFe_5O_8$, полученной на основе ультрадисперсного оксида железа / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев, С.П. Журавков, В.А. Власов // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, №. 10. – С. 41 – 46.

370. Суржиков, А.П. Исследование радиопоглощающих свойств композита на основе литий-цинкового феррита / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, В.А. Власов, В.И. Сусляев, В.А. Журавлев, Е.Ю. Коровин, О.А. Доценко // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, №. 5. – С. 51 – 55.

371. Суржиков, А.П. Исследование структуры Li-Zn ферритовой керамики полученной радиационно-термическим методом / А.П. Суржиков, А.В. Малышев, В.А. Власов, Е.Н. Лысенко // Радиационная физика твердого тела: труды XXIV Международной конференции, Севастополь. – Москва: НИИ ПМТ, 2014. – С. 210 – 216.

372. Malyshev, A.V. Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating / A.V. Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov // Ceramics International. – 2015. – V. 41, №10. – P. 13671 – 13675.

373. Surzhikov, A.P. Structural, electromagnetic, and dielectric properties of lithium-zinc ferrite ceramics sintered by pulsed electron beam heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, A.N. Sokolovskiy // Ceramics International. –2017. – V.43. – P. 9778 – 9782.

374. Malyshev, A.V. Electromagnetic properties of $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ ferrite sintered by continuous electron beam heating / A.V. Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, S.A. Nikolaeva // Ceramics International. – 2016. – V.42. – P. 16180 – 16183.

375. Лысенко, Е.Н. Радиационно-термический метод получения литий-цинковой ферритовой керамики / Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков, А.В. Малышев, В.А. Власов, Е.В. Николаев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2018. – Т.61, №6. – С. 69 – 75.

376. Пат. 2507031 Российская Федерация, МПК B22F 3/087; B22F 1/00; C04B 35/26. Способ синтеза ферритов / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2012147327/02; заявл. 08.11.2012; опубл. 20.02.2014.

377. Пат. 2410200 Российская Федерация, МПК B22F 3/16; H01F 1/10; H01F 1/34. Способ изготовления ферритовых изделий / С.А. Гынгазов, А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян Е.Н. Лысенко; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2009116499; заявл. 29.04.2009; опубл. 27.01.2011.

**Приложение 1** Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в АО «НПЦ Полюс»

**Государственная корпорация по космической деятельности «РОСКОСМОС»**

*Акционерное общество*

**«Научно-производственный центр «Полюс»**

**(АО «НПЦ «Полюс»)**

Кирова пр., 56 «в», г. Томск, Российская Федерация, 634050
тел. (382-2) 55-46-94, факс: (382-2) 55-77-66,
E-mail: info@polus-tomsk.ru, http://POLUS.TOMSKNET.RU
ОГРН 1077017003063, ИНН 7017171342

**АКТ**

**о внедрении материалов диссертационного исследования Лысенко Елены Николаевны «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях», представленного на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности - 01.04.07-Физика конденсированного состояния**

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования заведующей проблемной научно-исследовательской лабораторией электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Лысенко Елены Николаевны «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях» при изготовлении опытной партии заливочных компаундов, применяемых для обеспечения параметров электромагнитной совместимости аппаратуры специального назначения.

Акарачкин Сергей Анатольевич
Начальник лаборатории технологической
подготовки производства, к.т.н.
АО «НПЦ «Полюс»

подпись

Отдел управления персоналом

М.П.

«12» 09 2019 г.

**Приложение 2** Акт о внедрении материалов диссертационного исследования в ООО «ЛИОМЕД»

**Общество с ограниченной ответственностью «ЛИОМЕД»**

**650023, Кемерово, Московский пр-кт, 17-361**

**Телефон: (3842) 58-35-27,+7(952)172-41-68,**

**E-mail:v.h.pak@mail.ru**

**АКТ**

**о внедрении материалов диссертационного исследования Лысенко Елены Николаевны «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях», представленного на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности - 01.04.07-Физика конденсированного состояния**

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования заведующей проблемной научно-исследовательской лабораторией электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Лысенко Елены Николаевны «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях» при изготовлении опытной партии магнитных пресс-форм (изложниц) для изготовления инновационного медицинского изделия глазных ионообменных линз (ГЛИЛ) методом радикальной термической полимеризации с вещественным инициированием.

Применение магнитных форм позволило уменьшить время разборки изложницы после окончания нагрева от 1-3 суток при использовании стальных пресс-форм (пуансон с матрицей не раскрываются долго пока линза не набухнет) до нескольких минут при использовании магнитных пресс-форм.

Директор ООО «Лиомед» В.Х. Пак

**Приложение 3** Акт об использовании результатов диссертационного исследования в учебной и научной деятельности НИ ТПУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по образовательной
деятельности НИ ТПУ
_____ А.Р. Вагнер
«__» _____ 2019 г.

АКТ

«14» 08 2019г.

Проверка использования результатов докторской диссертации «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях» Лысенко Елены Николаевны, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, в учебной и научной деятельности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Составлен комиссией:

Председатель: Шевелева Е.А., и.о. заведующего кафедрой-руководителя отделения «Контроль и диагностика» (ОКД)

Члены комиссии: Гальцева О.А., доцент ОКД
Чичерина Н.В., доцент ОКД

В период с «14» августа 2019г. по «16» августа 2019г. комиссия провела проверку об использовании результатов докторской диссертации Лысенко Е.Н. в учебную и научную деятельности ТПУ, и постановила, что разработанный технологический способ получения магнитных образцов и предложенный способ контроля гомогенности фазового состава по измерениям температуры Кюри, предназначенные для задач контроля качества ферритовых материалов, используются при выполнении лабораторных работ и при решении исследовательских задач по следующим курсам: «Контроль проникающими веществами», «Физические методы контроля», «Методы и средства измерений, испытаний и контроля. Часть 1», «Неразрушающий контроль и диагностика», «Метрологическое обеспечение средств неразрушающего контроля», «УИРС», «НИРС» бакалаврами и магистрами направления «Приборостроение», а также при выполнении выпускных квалификационных работ.

При участии Лысенко Е.Н. в качестве научного руководителя выполнены 10 инженерных, 5 магистерских и 4 бакалаврских работ.

Председатель комиссии: Шевелева Е.А.

Члены комиссии: Гальцева О.В.

Чичерина Н.В.

**Приложение 4** Патенты на результаты интеллектуальной деятельности



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2507031

СПОСОБ СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012147327**

Приоритет изобретения **08 ноября 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***20 февраля 2014 г.***

Срок действия патента истекает **08 ноября 2032 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



# ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2410200**

## СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФЕРРИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Патентообладатель(ли): ***Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский политехнический университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2009116499**

Приоритет изобретения **29 апреля 2009 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***27 января 2011 г.***

Срок действия патента истекает **29 апреля 2029 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам*

*Б.П. Симонов*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2619310**

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЕРРИТА В МАТЕРИАЛЕ

Патентообладатель: ***Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)***

Авторы: ***Гынгазов Сергей Анатольевич (RU), Лысенко Елена Николаевна (RU), Франгульян Тамара Семеновна (RU)***

Заявка № **2016107530**
Приоритет изобретения **01 марта 2016 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **15 мая 2017 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **01 марта 2036 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

**№ 144586**

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ТЕРМОМАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014114481**

Приоритет полезной модели **11 апреля 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***23 июля 2014 г.***

Срок действия патента истекает **11 апреля 2024 г.**

*И.о. руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

**№ 121929**

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЪЕКТА, НАГРЕВАЕМОГО ИОНИЗИРУЮЩИМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012129581**

Приоритет полезной модели **12 июля 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***10 ноября 2012 г.***

Срок действия патента истекает **12 июля 2022 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

**№ 121367**

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЪЕКТА, НАГРЕВАЕМОГО ИОНИЗИРУЮЩИМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012124584**

Приоритет полезной модели **14 июня 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***20 октября 2012 г.***

Срок действия патента истекает **14 июня 2022 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

**№ 129923**

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012150250**

Приоритет полезной модели **12 февраля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***10 июля 2013 г.***

Срок действия патента истекает **12 февраля 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2260787**

## СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ КОНСТАНТ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Патентообладатель(ли): ***Томский политехнический университет (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2004111333**

Приоритет изобретения **13 апреля 2004 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***20 сентября 2005 г.***

Срок действия патента истекает **13 апреля 2024 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам*

*Б.П. Симонов*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2015619322**

**Формирование отчета по фазовому составу ферритов**

Правообладатель: ***федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)***

Авторы: ***Астафьев Александр Леонидович (RU), Лысенко Елена Николаевна (RU), Николаев Евгений Владимирович (RU)***

Заявка № **2015616112**
Дата поступления **06 июля 2015 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ ***31 августа 2015 г.***

*Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*