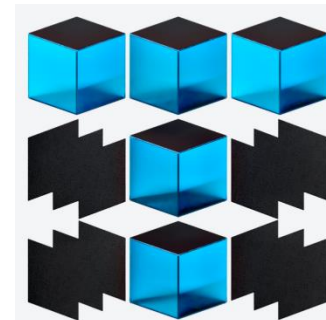




ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

Инженерная школа
неразрушающего контроля
и безопасности



НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ И ДИАГНОСТИКА

Лысенко Елена Николаевна
д.т.н., профессор ОКД ИШНКБ

21.10.2022

МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

-
- Ультразвуковой контроль
 - **Магнитный и электромагнитный контроль**
 - Визуальный и капиллярный контроль
 - **Радиационный контроль**
 - Тепловой контроль

СОДЕРЖАНИЕ

- Контроль фазового состава материалов рентгенофазовым анализом
- Контроль температуры Кюри магнитных материалов терромагнитометрическим анализом
- Метод количественного анализа фазового состава ферритов терромагнитометрией

КОНТРОЛЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОФАЗОВЫМ АНАЛИЗОМ



- Рентгенофазовый анализ относится к основному методу идентификации и количественного определения кристаллических фаз в порошковых и твердых материалах.
- В основе метода лежит явление дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке исследуемого материала.
- Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и структурой.

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

- Исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих.
- Определяется состояние твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями).
- Исследуется фазовый состав кристаллического вещества (качественный и количественный анализы).
- Для анализа требуется небольшое количество вещества.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИРОДА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

При рентгенофазовом анализе в качестве источника рентгеновских лучей служит *рентгеновская трубка*.

Принцип работы: нить катода нагревается током до высокой температуры и происходит эмиссия электронов. Между катодом и анодом создается сильное электрическое поле, ускоряющее электроны в направлении анода. При столкновении электронов с анодом, выполненного в виде металлической пластины из меди создается рентгеновское излучение

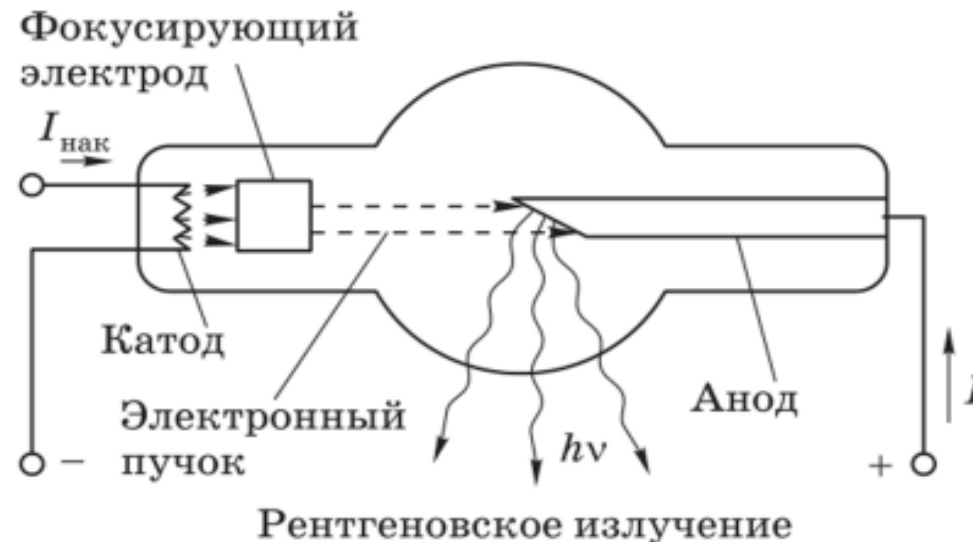
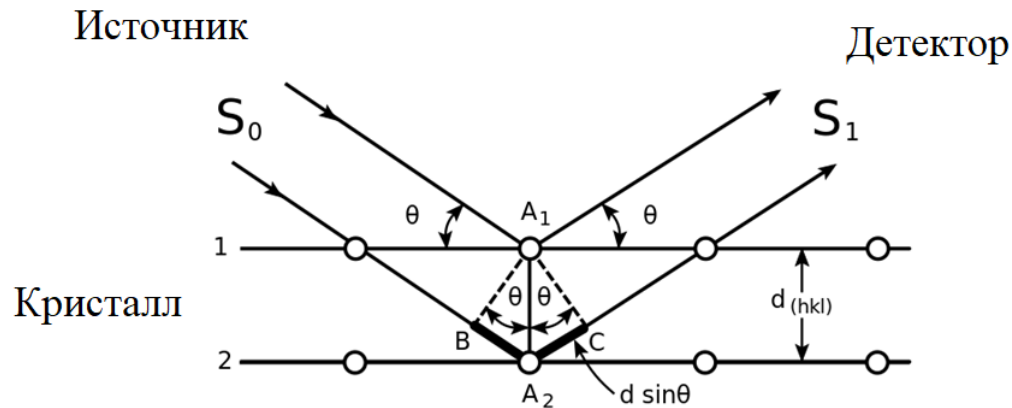


Схема работы рентгеновской трубки

ПОЛУЧЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ

Явление дифракции можно рассматривать с точки зрения отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла.



Дифракция на кристалле

θ - угол, при котором лучи “отражаются” от семейства плоскостей;

S_0 - пучок монохроматических рентгеновских лучей, направленных на атомные плоскости;

S_1 - пучок отраженных дифрагировавших лучей.

Уравнение Вульфа-Брэгга

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda,$$

n - порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);

λ - длина волны монохроматических рентгеновских лучей;

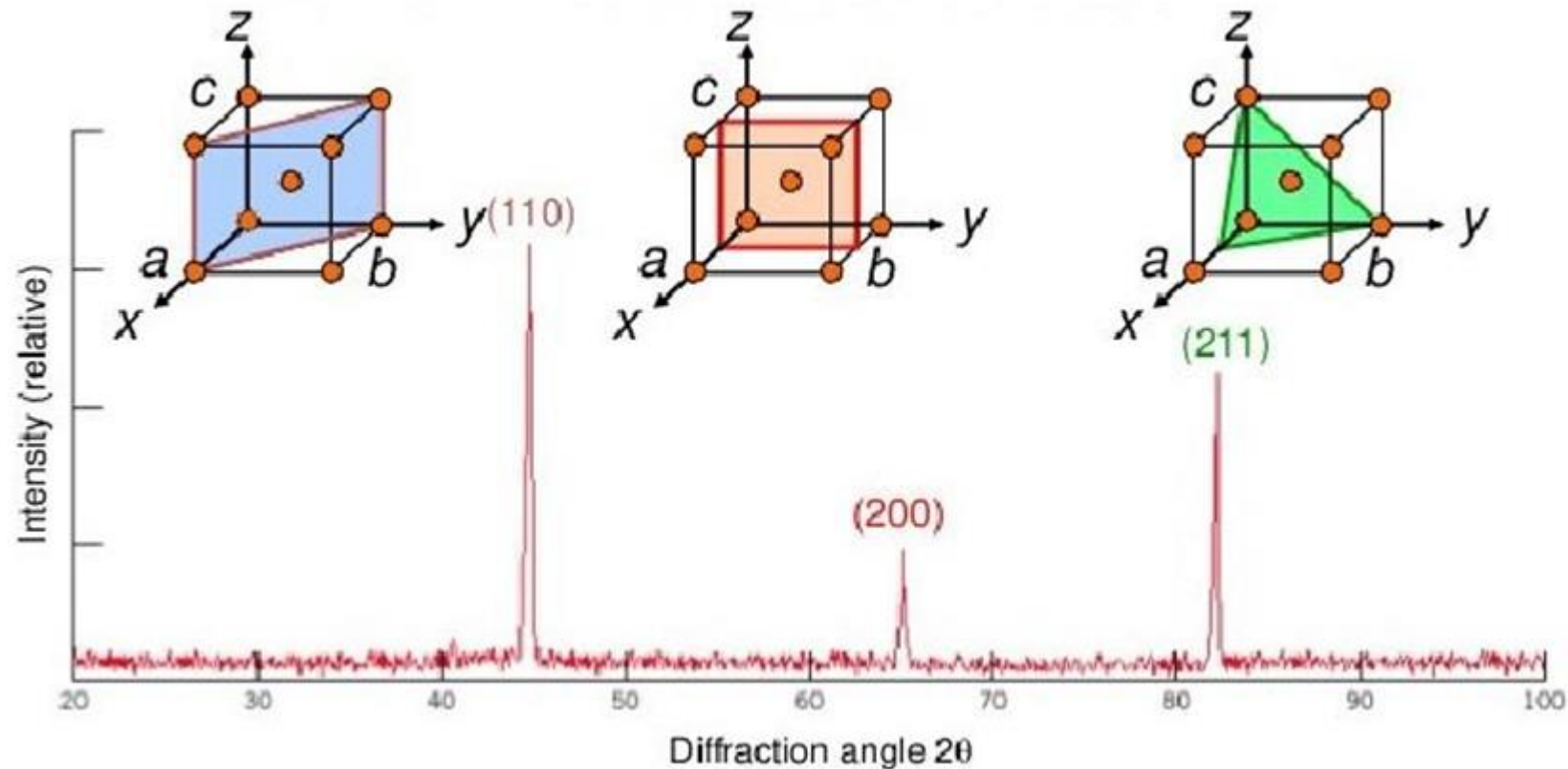
d_{hkl} - межплоскостное расстояние;

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

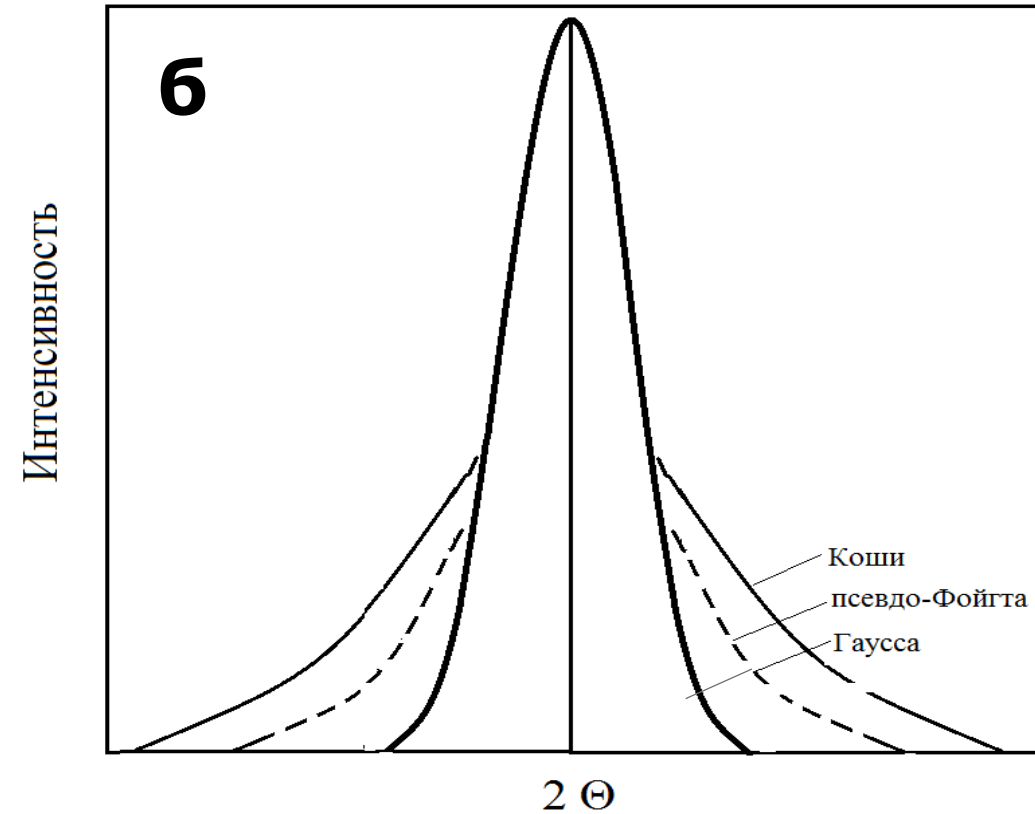
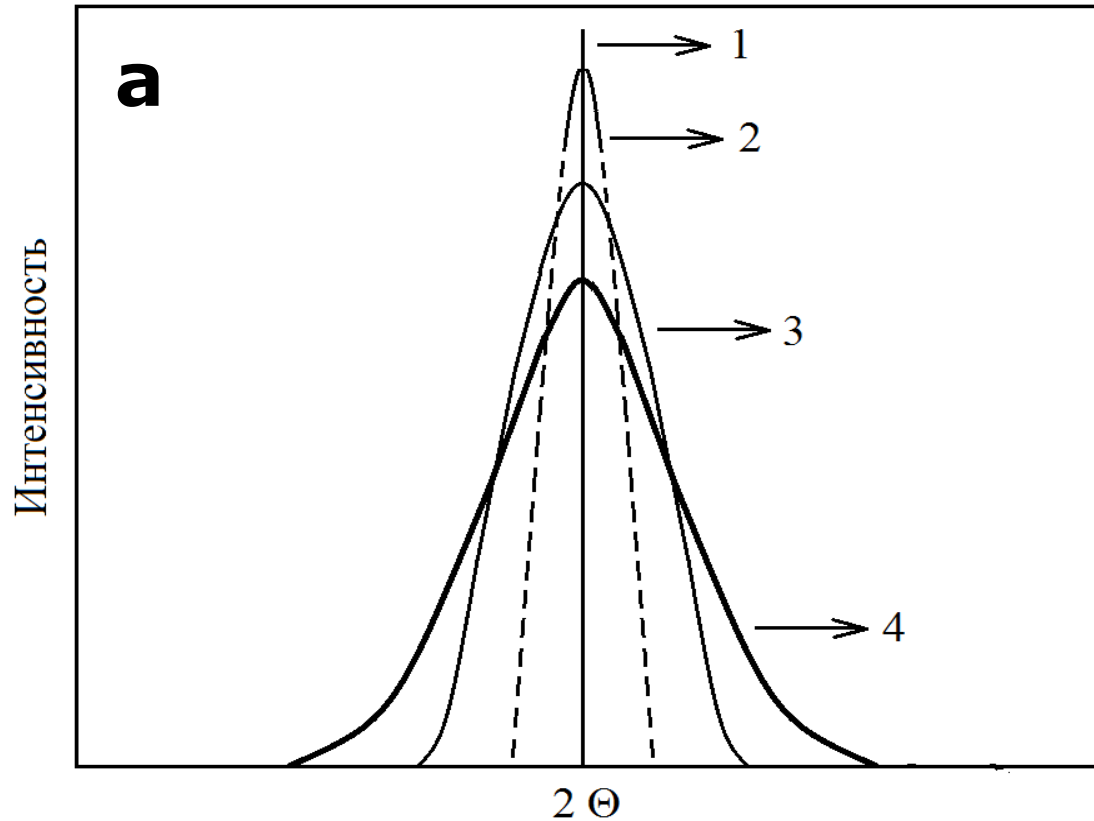
a - параметр для кубической решетки

ПОЛУЧЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ

Дифрактограмма α -Fe (кубическая объемноцентрированная структура решетки).



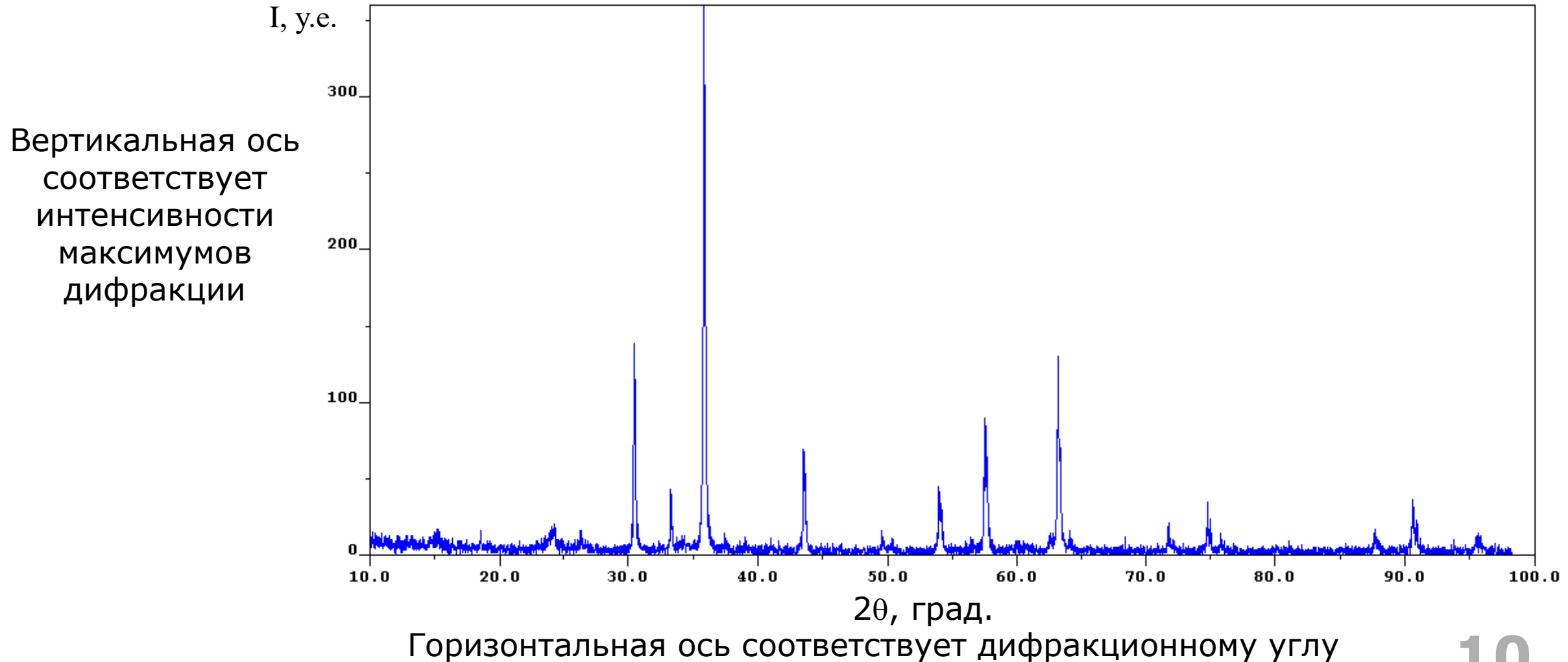
ПОЛУЧЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ



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)

ПОЛУЧЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ

Рентгенограмма, отображаемая на экране ПК во время сканирования образца



РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

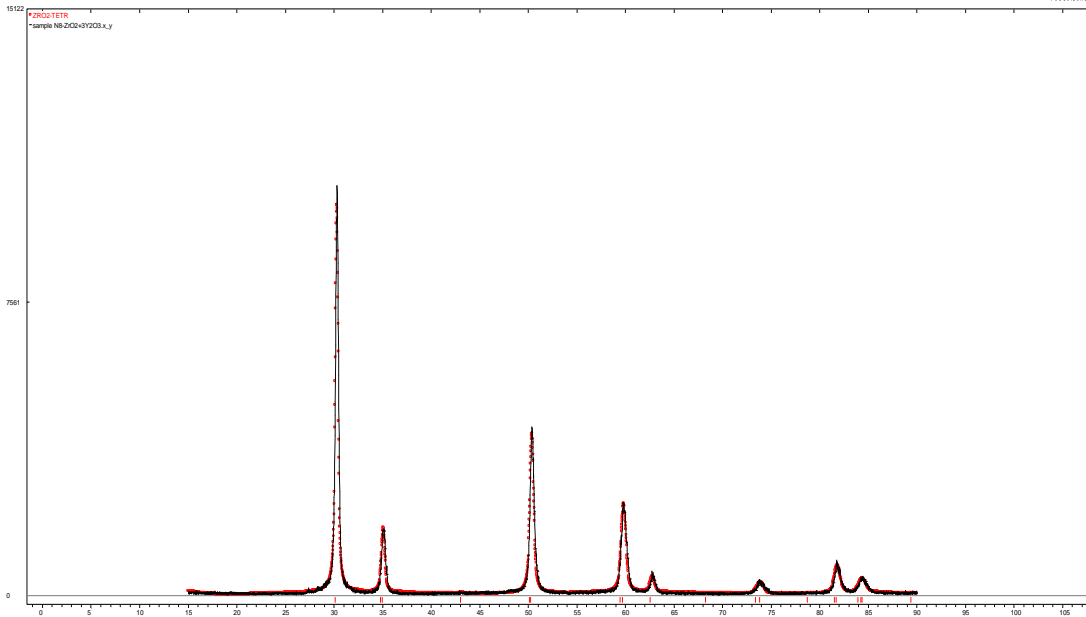
Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний d_{hkl} и соответствующих интенсивностей линий I_{hkl} рентгеновского спектра.

Количественный рентгенофазовый анализ заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси; определении средних размеров кристаллов, изучении внутренних напряжений - проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига положения этих линий.

Для получения точных положений линий, интенсивности, ширины и формы дифракционных спектров обычно используют программное обеспечение, основанное на **полнопрофильном анализе РФА данных**.

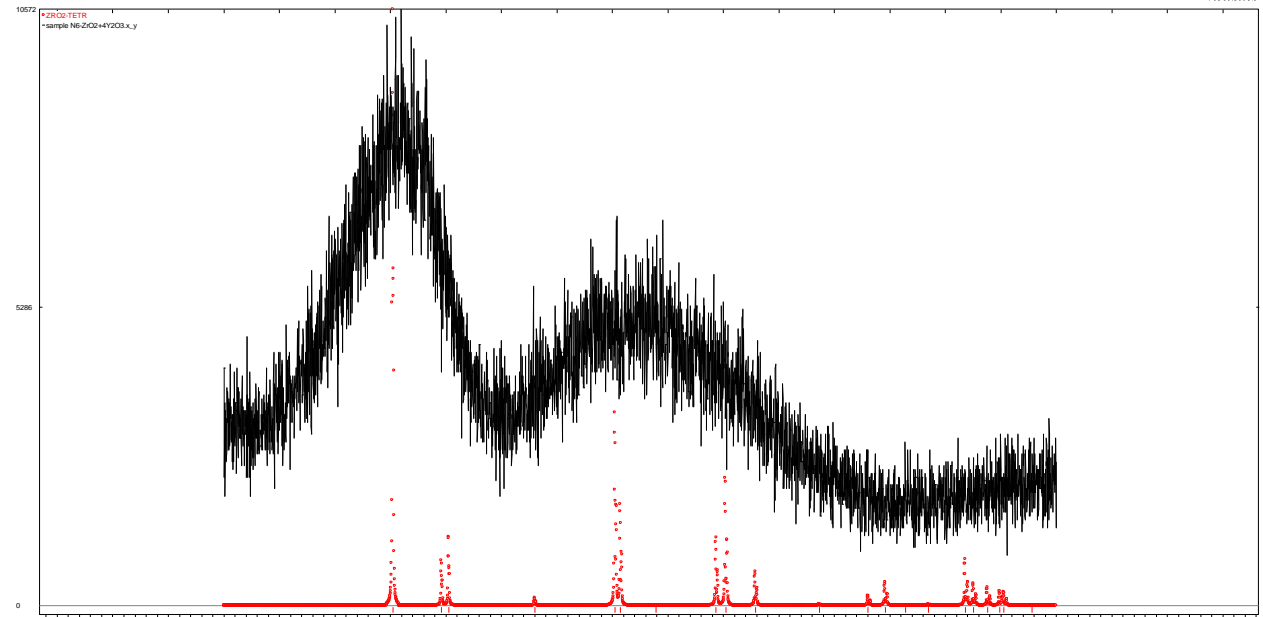
ДИФРАКТОГРАММЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И АМОРФНОГО ВЕЩЕСТВА

ZrO_2 tetragonal: $a=b=3.6286 \text{ \AA}$, $c=5.1569 \text{ \AA}$



Кристаллические фазы = узкие максимумы на дифрактограммах

Каждый пик является отражением n-го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} .



Аморфные фазы = широкие максимумы (гало) на дифрактограммах

Отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛИТОВ ПО РФА ДАННЫМ



В рентгеновской дифракции **область когерентного рассеяния** (ОКР) есть характерная **область** кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение **когерентно** (согласованно). Размер ОКР измеряется экспериментально на основании данных дифракции рентгеновских лучей и используется для оценки размеров кристаллитов

уравнение Шеррера

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D – средний размер кристаллов;

λ – длина волны излучения;

K – константа, близкая к единице;

β – физическое уширение рефлекса;

θ – угол рассеяния.

Зависимость величины микродеформации от уширения пика

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4} \cos \theta = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

Уравнения:

- Уоррена-Авербаха (Warren-Averbach)
- Вильямсона-Холла (Williamson-Hall)
- Ритвельда (Rietveld)

ВОПРОС

Выберите один из правильных ответов.

На форму рефлекса влияют:

А) особенности инструмента

Б) несовершенство образца

В) особенности инструмента и несовершенство образца

Дифрактометр – прибор для измерения интенсивности дифрагированного излучения в зависимости от угла дифракции.

Основные части рентгеновского дифрактометра:

- рентгеновская трубка;
- генераторное устройство, обеспечивающее подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения;
- система стабилизации напряжения на трубке, анодного тока и тока накала;
- питание цепи накала трубки;
- система охлаждения рентгеновской трубки;
- система регулирования, контроля и обеспечения безопасности работы;
- блок установки образцов (гониометр);
- блок регистрации спектров.

ДИФРАКТОМЕТРЫ ДЛЯ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

Дифрактометр – прибор для измерения интенсивности дифрагированного излучения в зависимости от угла дифракции.



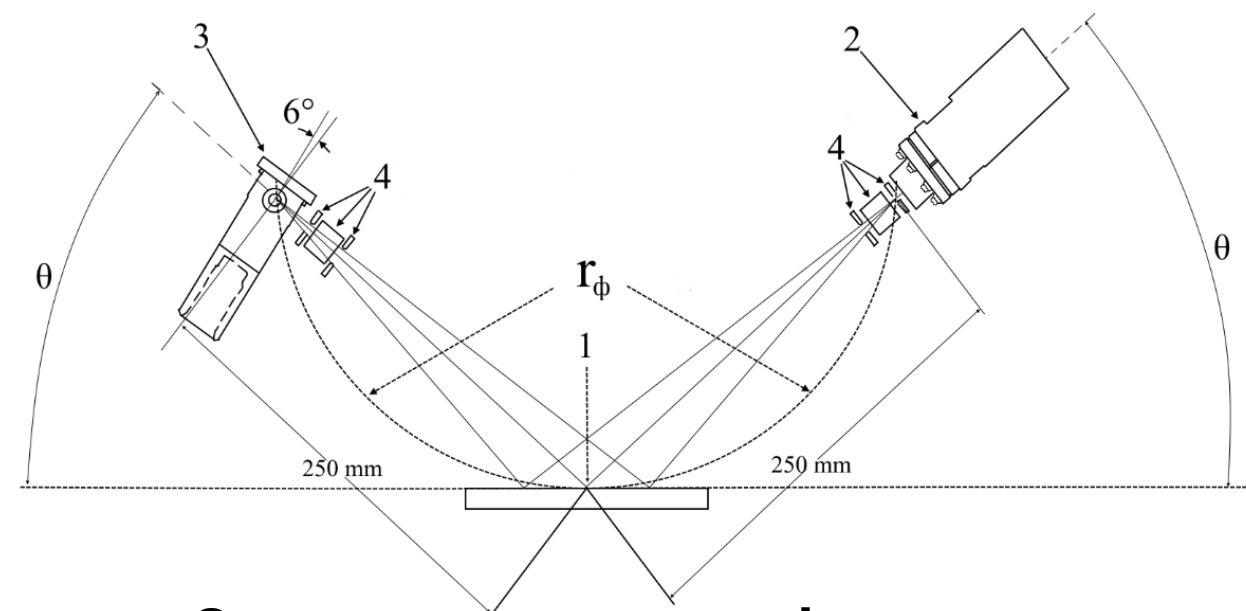
POWDIX 600 – порошковый дифрактометр настольного типа



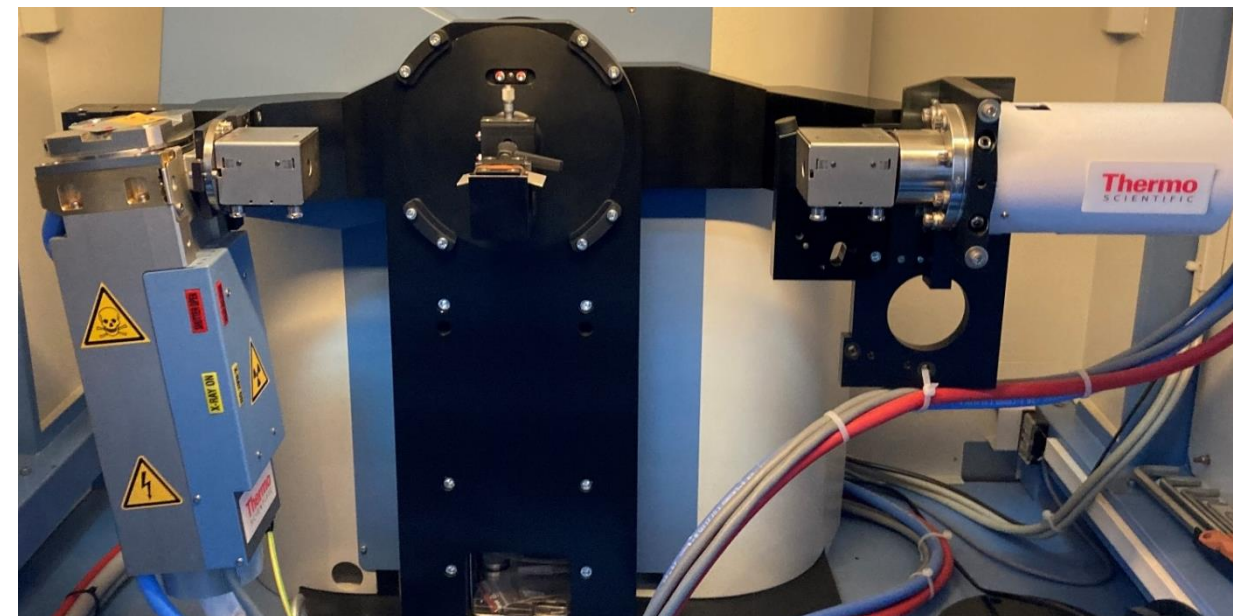
ARL X'TRA – дифрактометр напольного типа. Проведение качественного и количественного фазового анализа поликристаллических проб

ДИФРАКТОМЕТР ДЛЯ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ARL X'TRA

(Thermo Fisher Scientific, Швейцария)

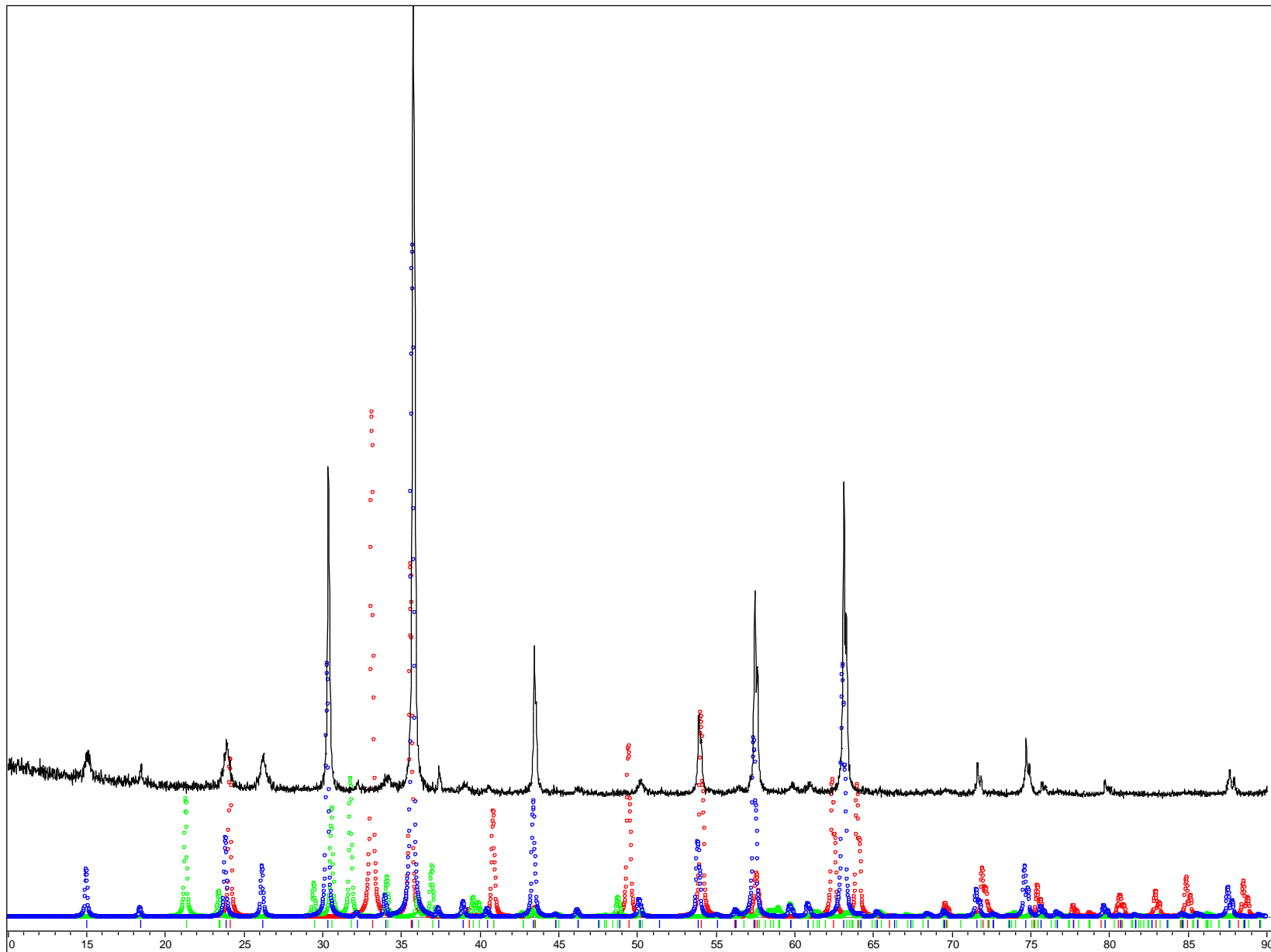


Оптическая схема дифрактометра
1 – образец; 2 – детектор; 3 – рентгеновская трубка; 4 – щели, ограничивающие размер пучка в горизонтальном и вертикальном положении; r_ϕ – радиус окружности фокусировки



$\text{Cu-}k_\alpha$ излучение
измерение дифрактограмм в диапазоне
 $2\theta = (10 - 140)^\circ$
скорость сканирования $0.02^\circ/\text{с}$.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА



Расшифровка рентгенограмм осуществляется с использованием программы **PowderCell** и порошковой базой данных **PDF-4** Международного центра дифракционных данных (ICDD).

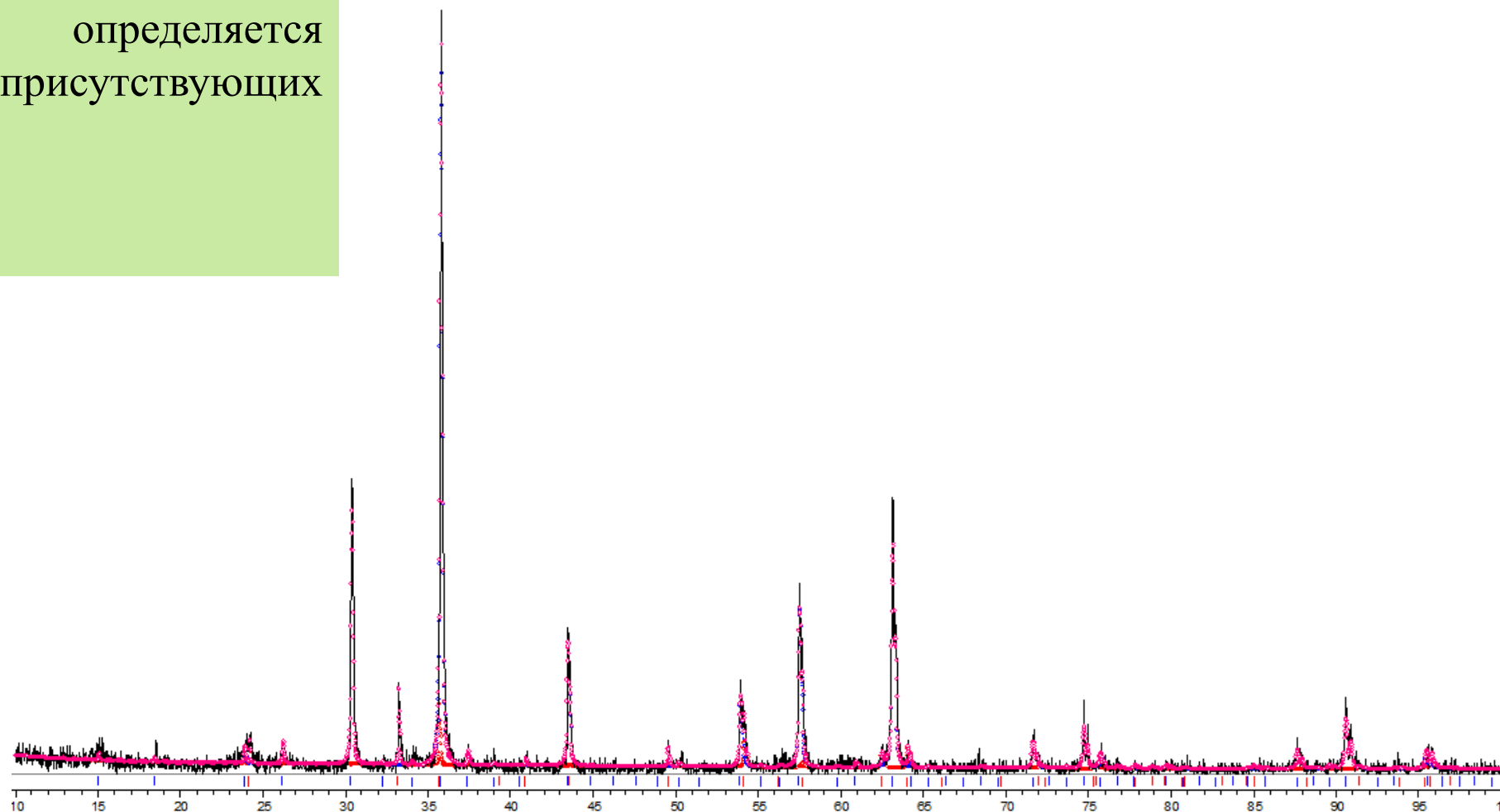
Черная линия – исходная рентгенограмма,
красная - Fe₂O₃
(PDF № 40-142)
зеленая - Li₂CO₃
(PDF № 66-941)
синяя - LiFe₅O₈.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА

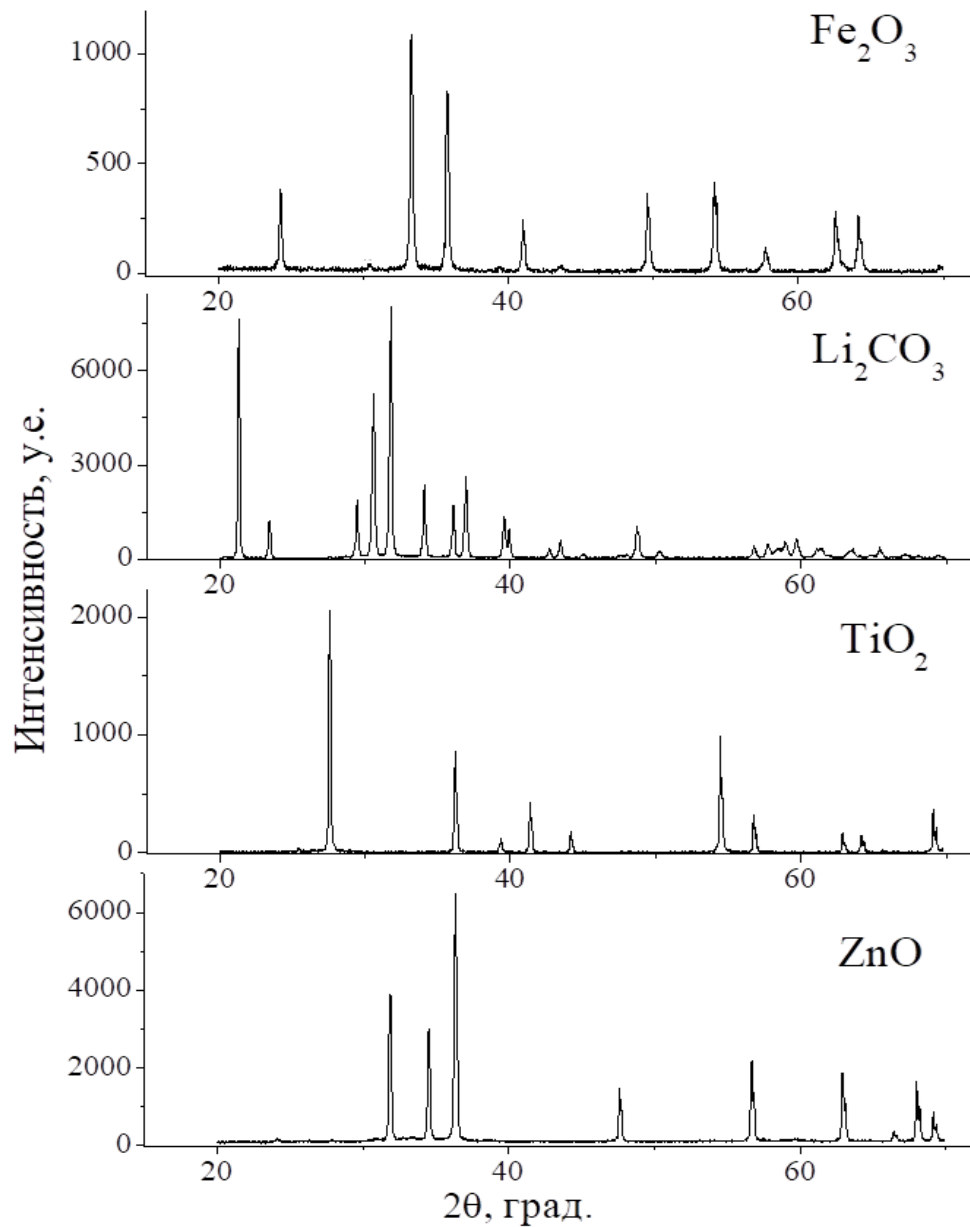
Используя программы, количество веществ

инструменты определяются присутствующих

- Fe_2O_3 – 9,4%
- LiFe_5O_8 – 90,6%



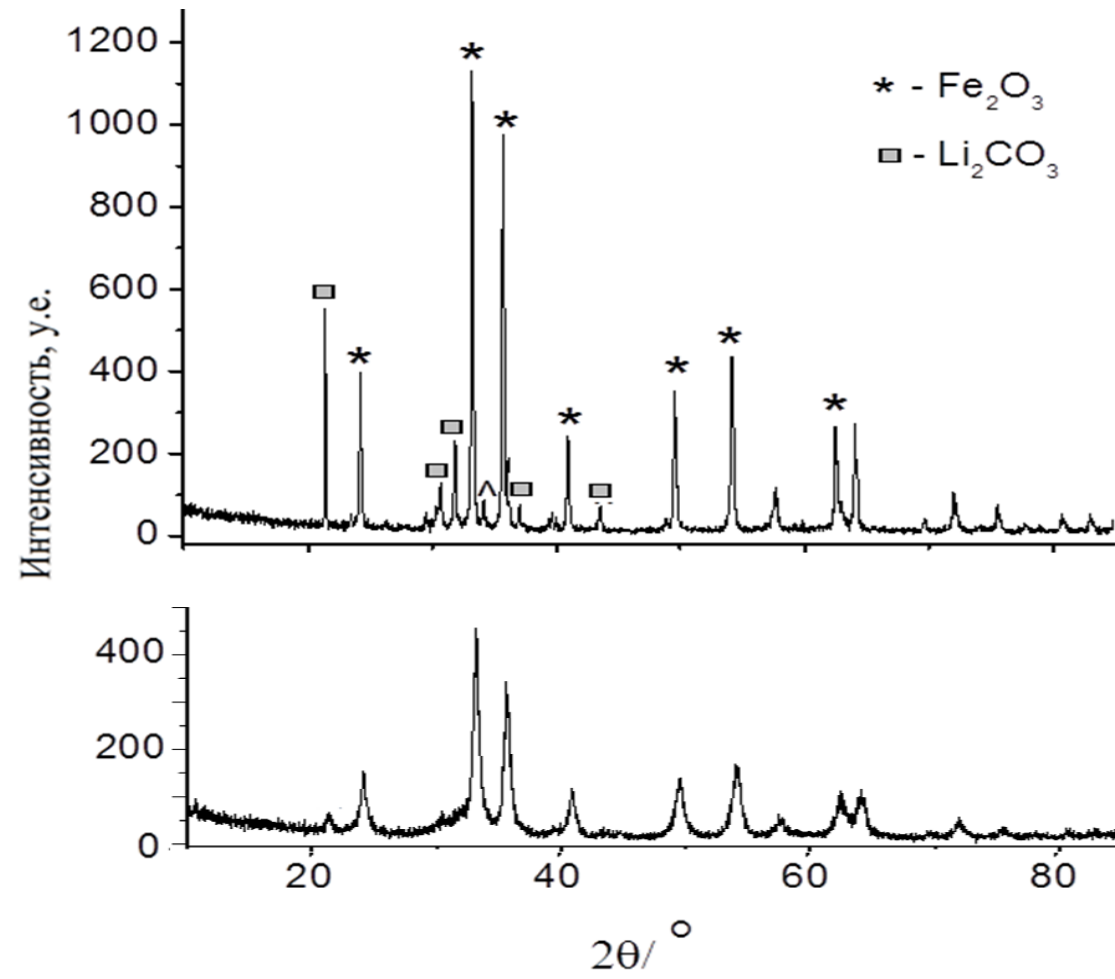
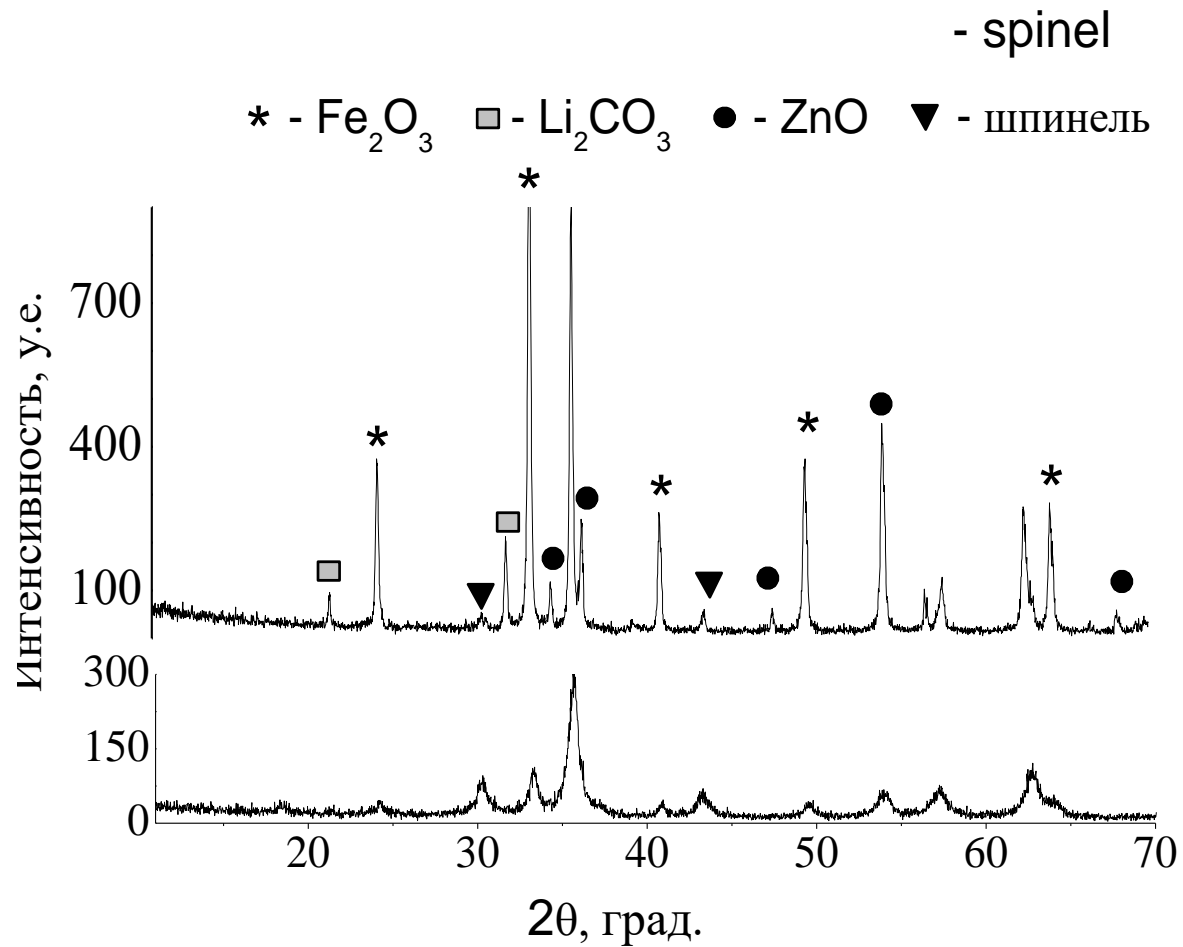
ПРИМЕРЫ ДИФРАКТОГРАММ



РФА данные порошков

Состав	Параметр решетки, Å	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$a=b=5.033; c=13.753$	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

ДИФРАКТОГРАММЫ С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ ЧАСТИЦ



РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ФЕРРИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ ЧАСТИЦ

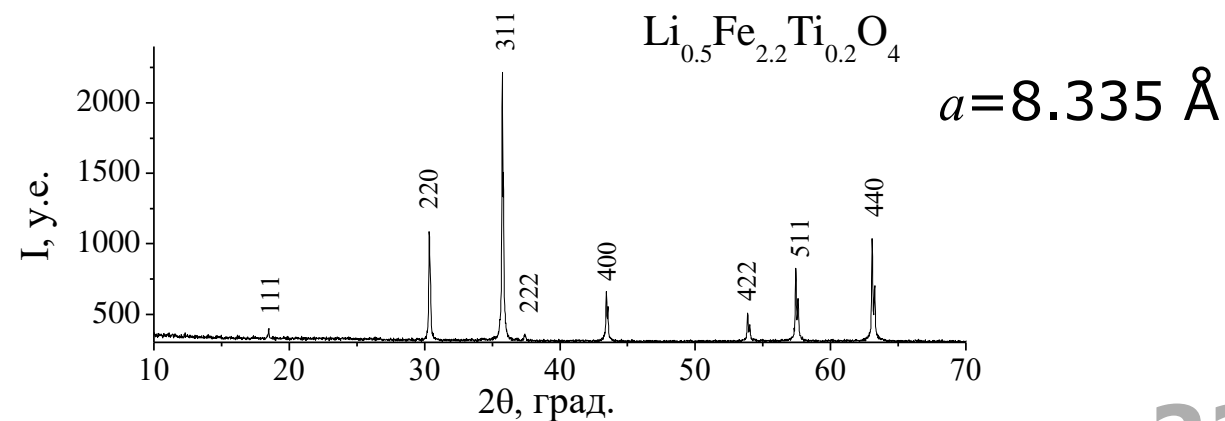
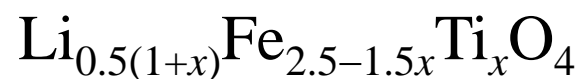
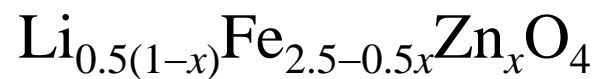
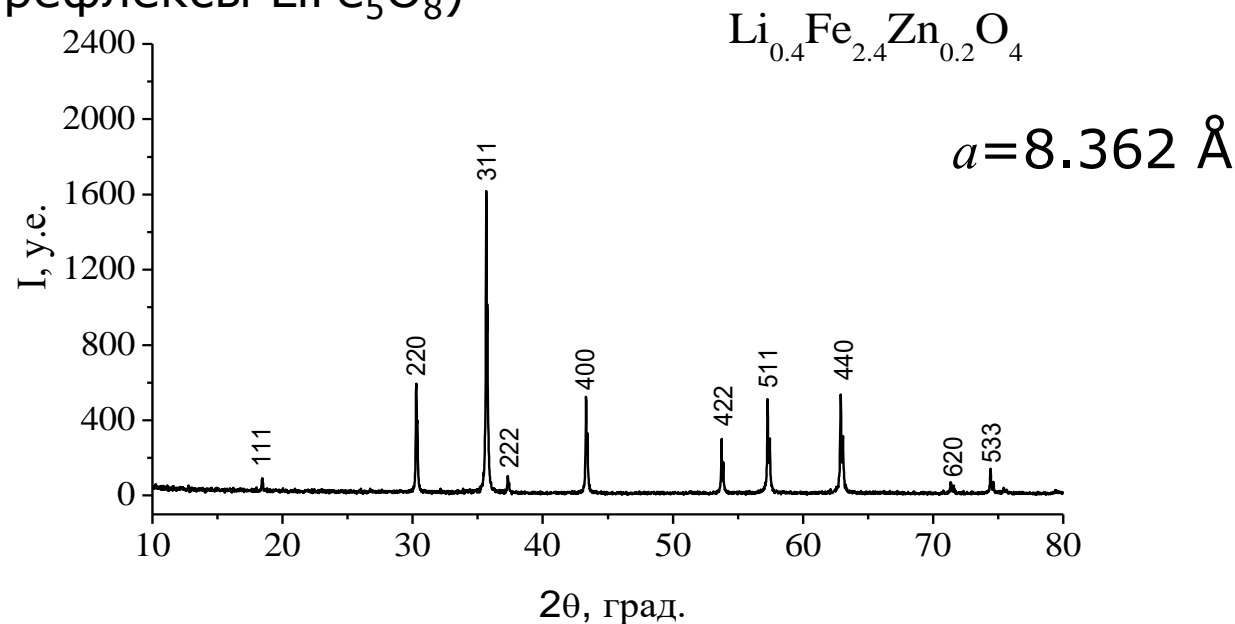
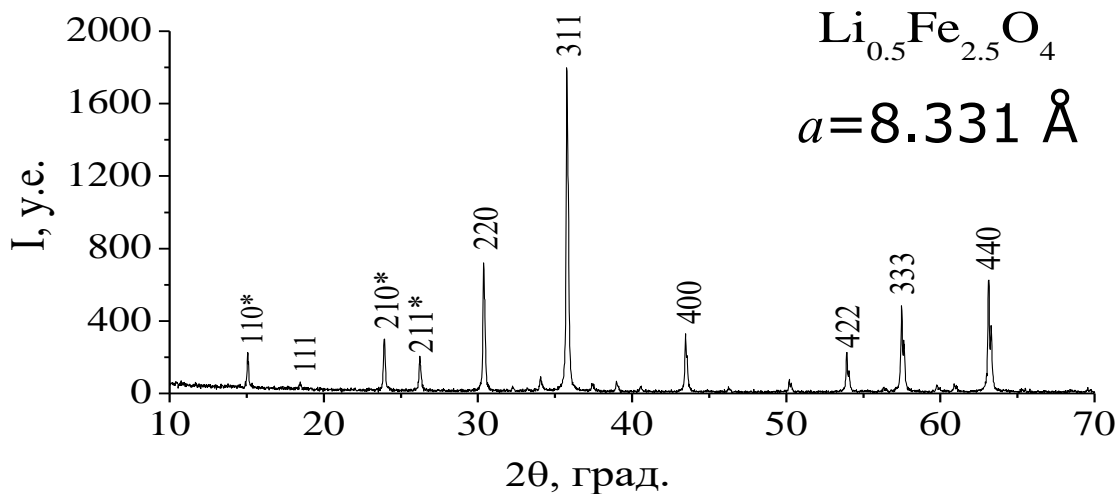
Данные рентгенофазового анализа порошковых смесей



Образец	Состав	Параметр решетки, Å	ОКР, nm	$\Delta d/d \cdot 10^3$
Fe₂O₃-Li₂CO₃ (1:1)				
Исходная смесь	Fe ₂ O ₃	a=b=5.035; c=13.752	99	0.6
	Li ₂ CO ₃	a=8.384; b=4.973; c=6.205	78	0.3
Измельченная	Fe ₂ O ₃	a=b=5.037; c=13.760	24	2.4
	Li ₂ CO ₃	a=8.388; b=4.993; c=6.222	20	5.6
Fe₂O₃-Li₂CO₃-ZnO				
Исходная смесь	Fe ₂ O ₃	a=b= 5.033;c=13.753	89	0.8
	Li ₂ CO ₃	a=8.259;b=4.974;c=6.198	159	0.3
	ZnO	a= b=3.248; c=5.207	81	0.2
Измельченная	Fe ₂ O ₃	a=b=5.058; c=13.783	21	3
	ZnO	a= b=3.350; c=5.307	23	6.8

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

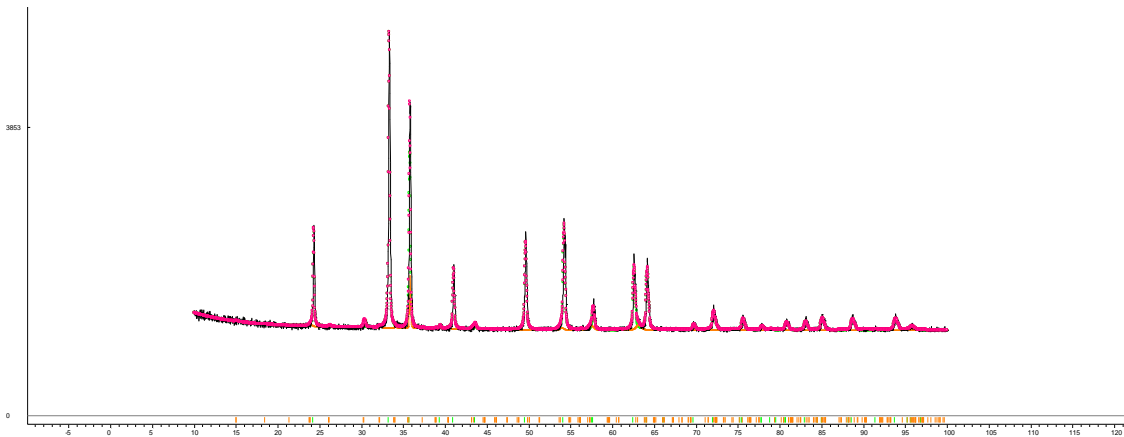
Дифрактограммы для литиевых и литий-замещенных ферритов
 (* - сверхструктурные рефлексы LiFe_5O_8)



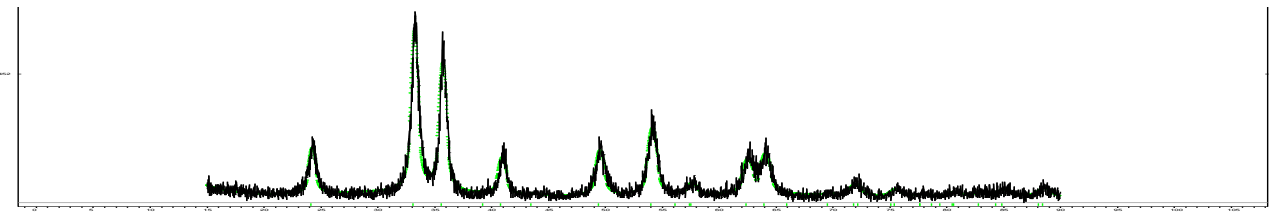
ВОПРОС

Какая из двух дифрактограмм получена для ультрадисперсного размера частиц?

А)



Б)



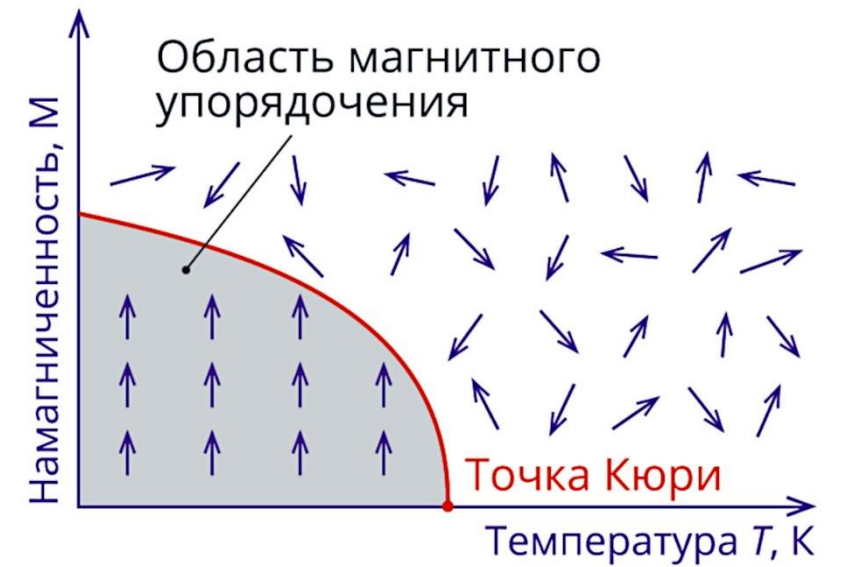
Дифрактограммы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

НЕДОСТАТКИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО МЕТОДА

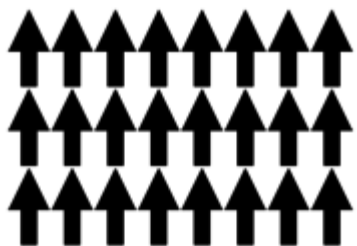
- Рентгенофазовый метод требует наличия сложного и дорогого оборудования, высокой квалификации специалистов.
- Результат рентгенофазового анализа во многом определяется наличием полной картотеки рентгенограмм эталонных образцов.
- Во многих случаях метод не обладает необходимой чувствительностью, а также точностью при определении фаз в малом количестве (~1-2%).

КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

Температура Кюри – это температура фазового перехода 2 рода, вызывающая скачкообразные изменения магнитных свойств вещества, то есть это температура, выше которой ферро- и ферримагнетики теряют свои оригинальные свойства и переходят в парамагнетики.



МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

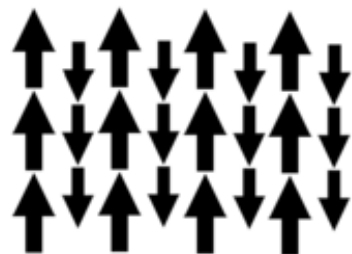


Ферромагнетики - магнитные моменты упорядочены и имеют одинаковую величину в отсутствие приложенного магнитного поля.

Fe – 1043 K
Co – 1403 K

Ниже T_C

Ферромагнитный
Ферримагнитный

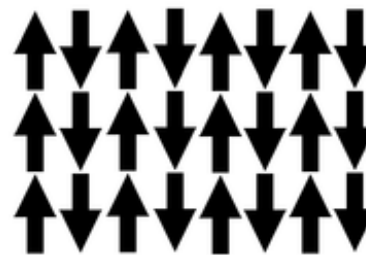


Ферримагнетики - магнитные моменты имеют разную величину (из-за кристалла, содержащего два разных типа магнитных ионов), которые выровнены противоположно в отсутствие приложенного магнитного поля.

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ – 900 K
 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 460 K

Выше T_C

↔ Парамагнитный
↔ Парамагнитный

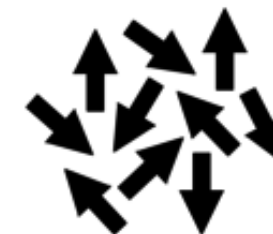


Антиферромагнетики - магнитные моменты имеют одинаковые величины, но выровнены противоположно в отсутствие приложенного магнитного поля.

Dy – 179 K
FeO – 190 K
CoCO₃ – 38 K

Ниже T_N

Антиферромагнитный



Applied Magnetic Field Absent



Applied Magnetic Field Present

Парамагнетики - магнитные моменты неупорядочены в отсутствие приложенного магнитного поля и упорядочены в присутствии приложенного магнитного поля.

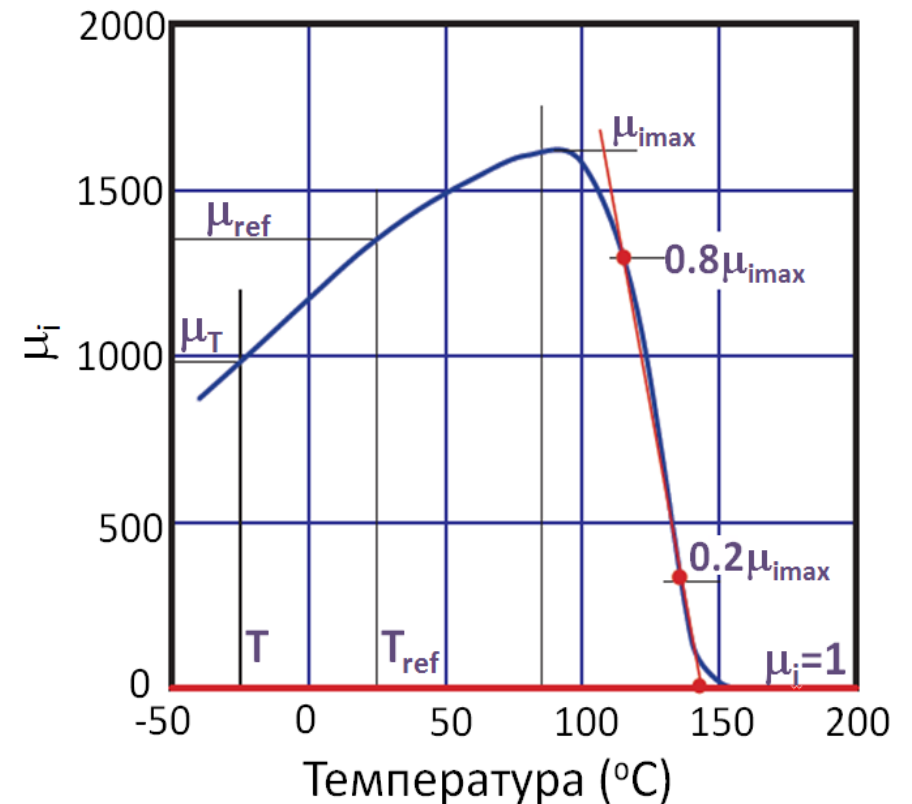
Выше T_N

↔ Парамагнитный

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ

- по температурной зависимости начальной магнитной проницаемости;
- **терромагнитометрия;**
- по температурной зависимости параметров петли гистерезиса;
- методом термодинамических коэффициентов;
- по температурной зависимости немагнитных свойств (теплоёмкости, электрического сопротивления);

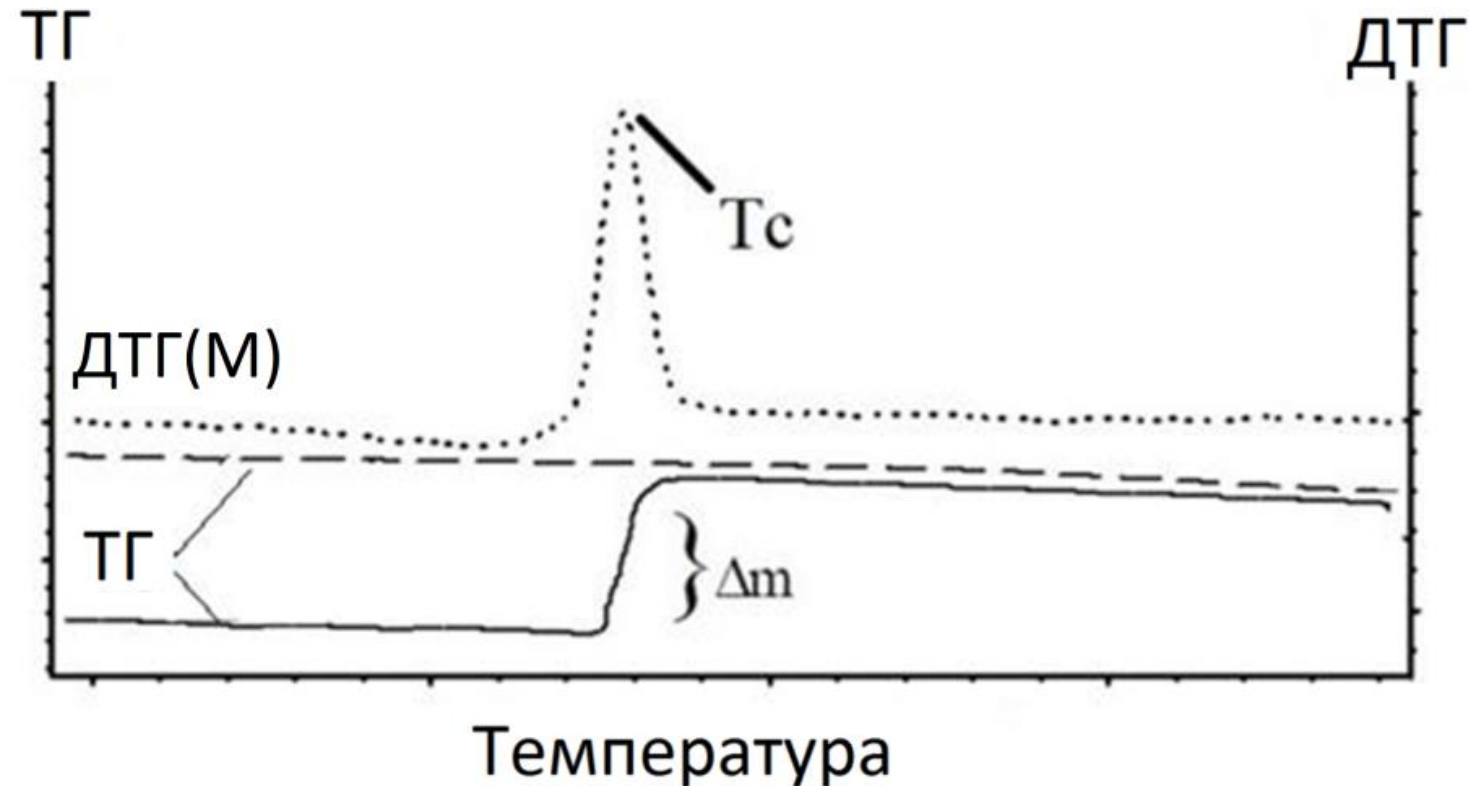
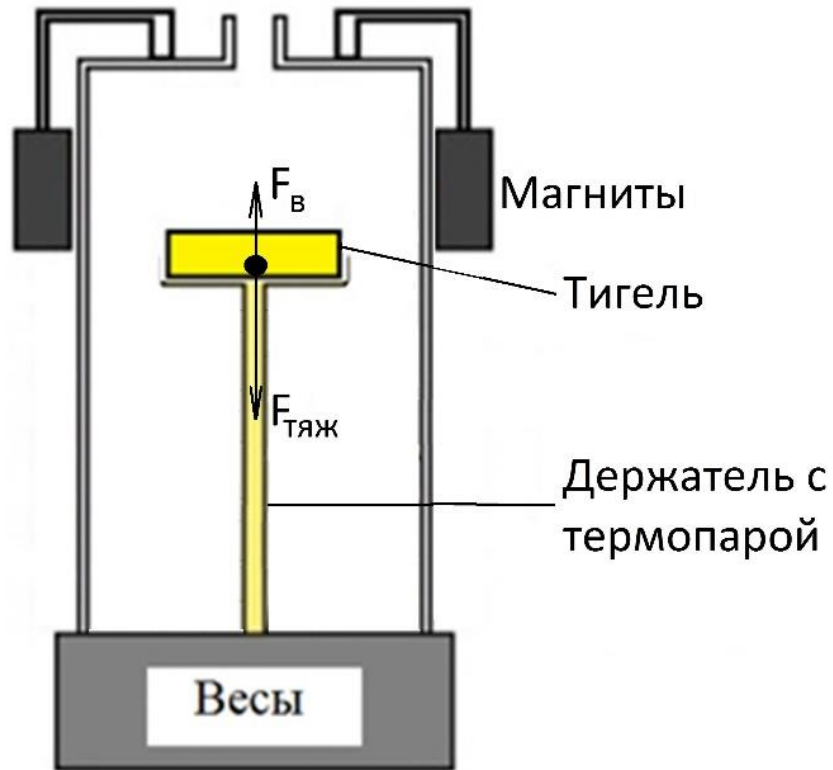
Температурная зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика



ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Термогравиметрический анализ (ТГА) – один из методов термического анализа позволяющий измерять скорость и изменение веса исследуемого материала при заданной скорости нагрева или охлаждения, либо при изотермической выдержке.
- Термомагнитометрический анализ (ТМ) представляет собой термогравиметрические измерения образца при приложении внешнего магнитного поля. Таким образом, данный анализ позволяет контролировать магнитное состояние образцов.
- Термомагнитометрические измерения используются на практике, как для определения температуры Кюри в известных и неизвестных материалах, так и для калибровки по температуре приборов термического анализа.

МЕТОДИКА ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



Схематичное изображение измерительной ячейки термического анализатора
(F_B – сила взаимодействия с магнитным полем,
 $F_{ТЯЖ}$ – сила тяжести)

ТГ – термогравиметрическая кривая
ДТГ – производная термогравиметрическая кривая (первая производная от ТГ кривой)
ТГ кривые для магнитных веществ с приложенным магнитным полем (сплошная) и без магнитного поля (пунктирная)

ПРИБОРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



Термический анализатор
Netzsch STA 449C Jupiter

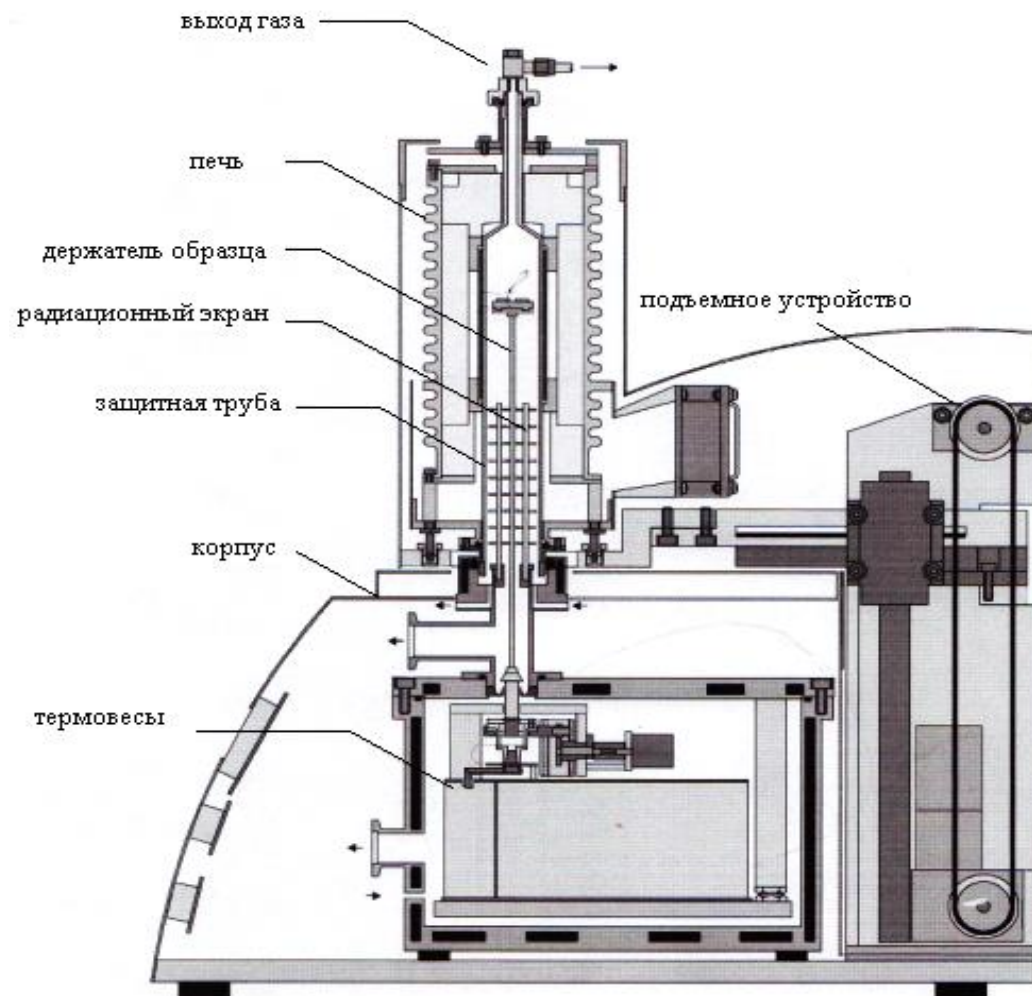
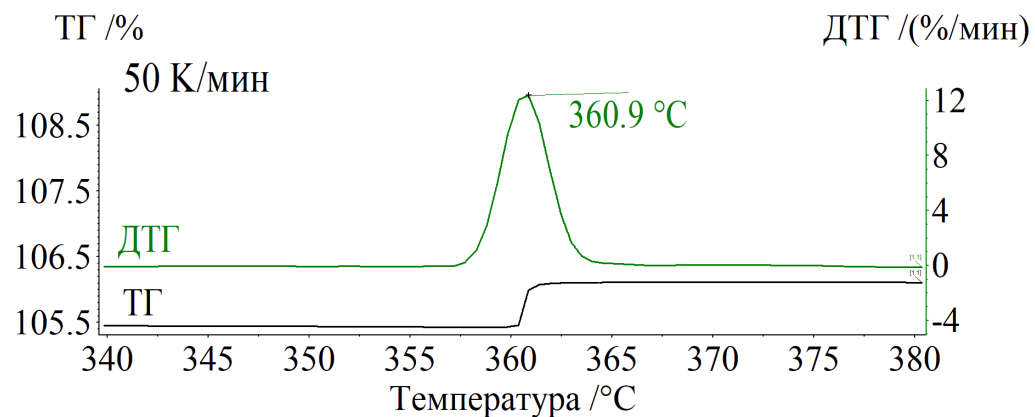
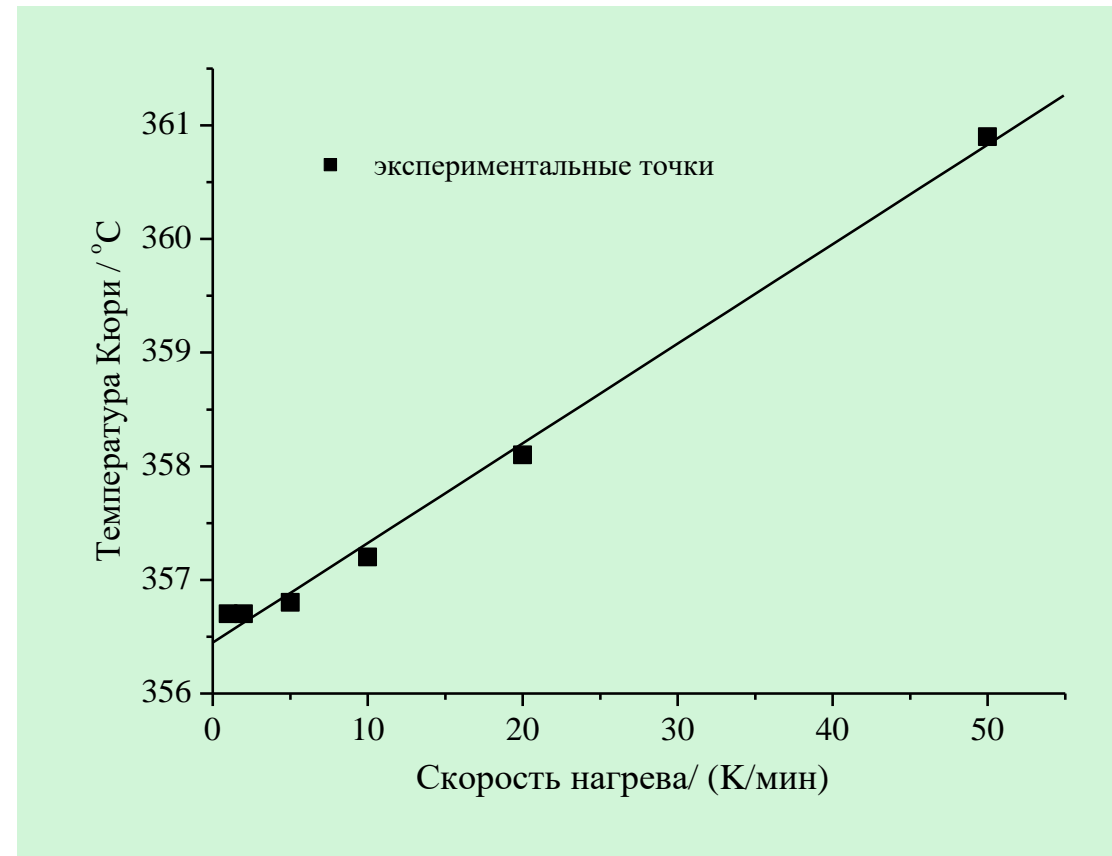
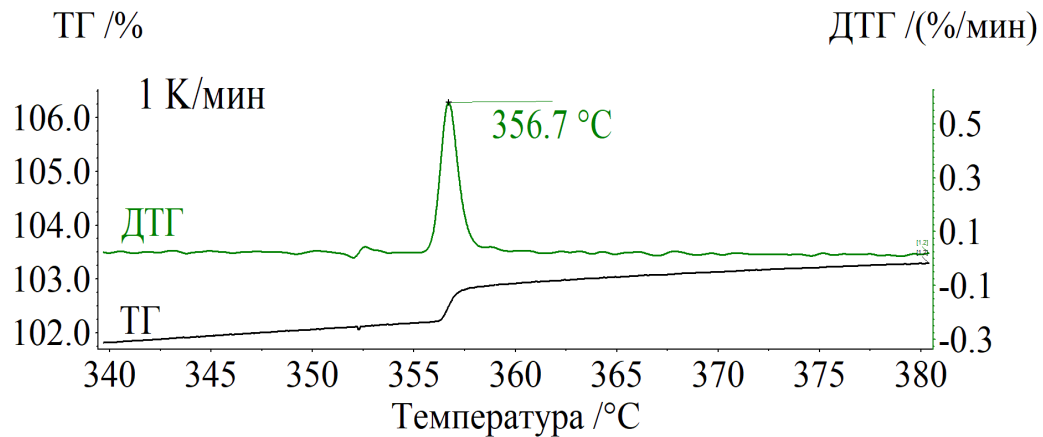


Схема термического анализатора
Netzsch STA 449 C Jupiter

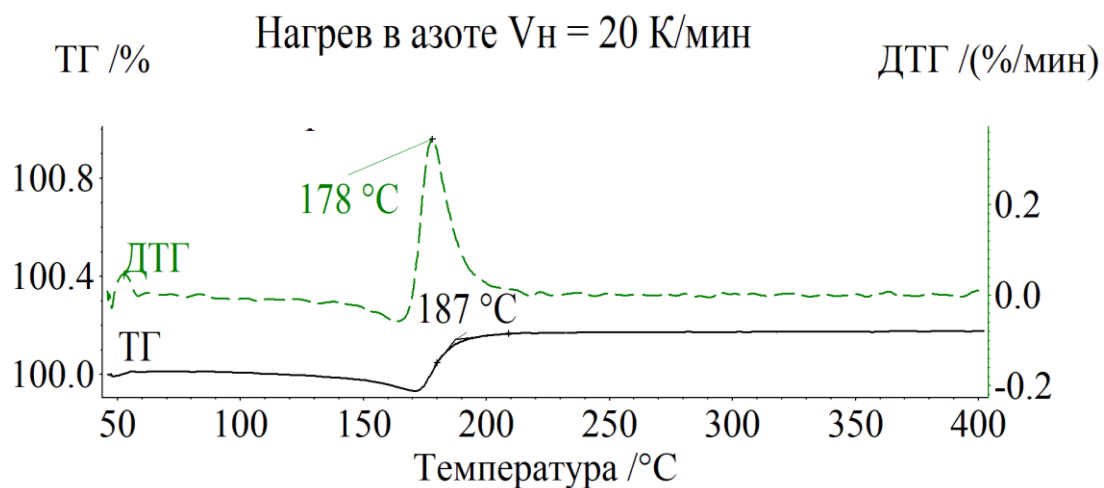
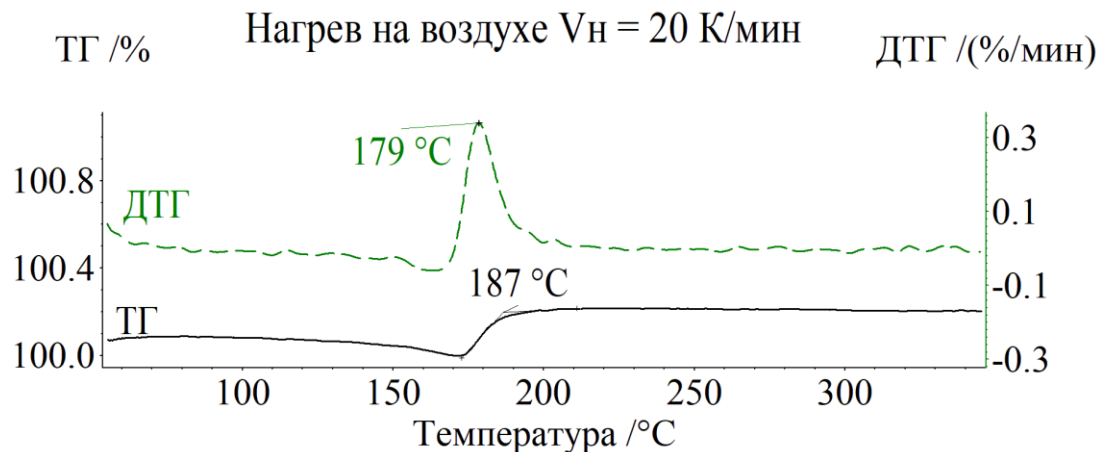
УСЛОВИЯ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- Термомагнитометрические измерения проводятся в среде воздуха, азота или аргона.
- Нагрев как правило начинается от комнатной температуры и до температур выше температуры Кюри.
- Скорость нагрева составляет 1-50 К/мин.
- Прибор термического анализа калибруется по температуре и энтальпии плавления эталонных образцов на основе высокочистых металлов, специально изготовленных фирмой производителем прибора.
- Перед каждым термомагнитометрическим анализом проводится измерение базовой линии на пустой тигель в идентичных условиях, что и нагрев исследуемого образца.

ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НИКЕЛЯ (Ni)



ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ CO-ZN ФЕРРИТА



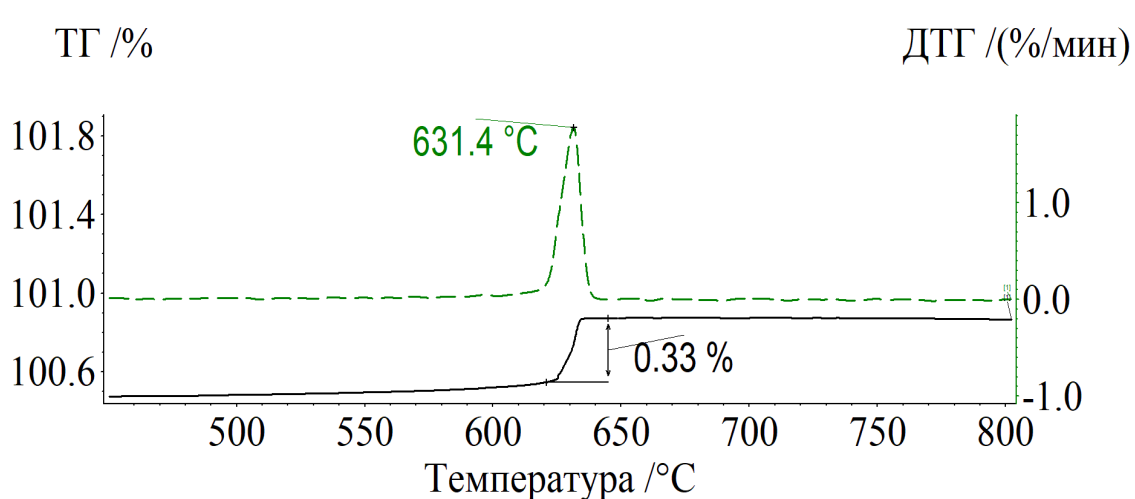
Атмосфера при контроле	Изотермическая программа	Скорость изменения температуры, °C	Температура ДТГ пика, °C	Температура перехода в парамагнетик, °C
Воздух	Нагрев	10	178	187
Воздух	Нагрев	20	179	187
Воздух	Нагрев	50	179	187
Воздух	Охлаждение	10	174	181
Воздух	Охлаждение	20	171	181
Азот	Нагрев	10	178	187
Азот	Нагрев	20	178	187
Азот	Нагрев	50	181	187
Азот	Охлаждение	10	174	181
Азот	Охлаждение	20	172	181

ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ СО-ZN ФЕРРИТОВ

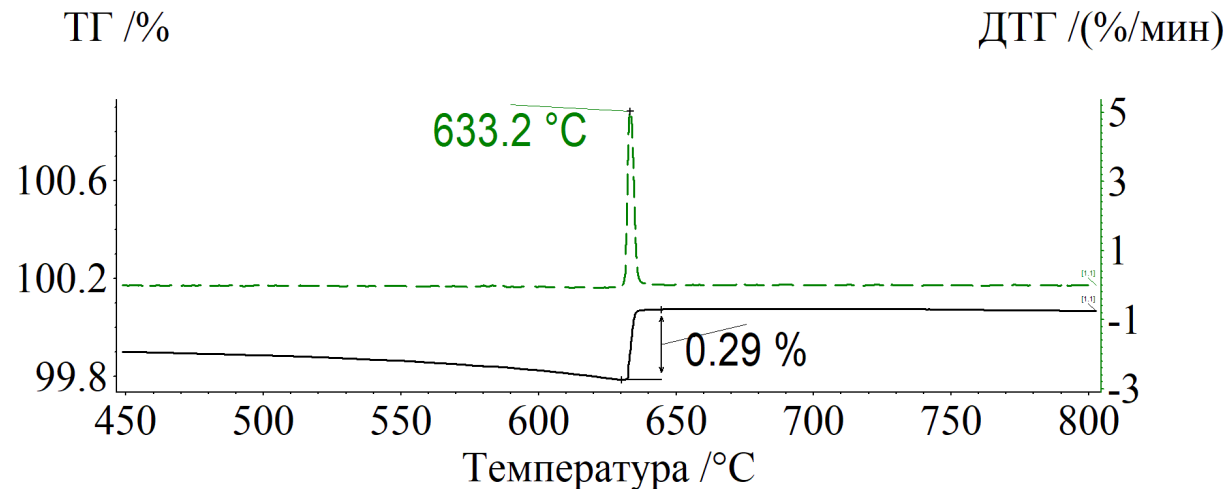
Результаты измерений T_C для феррита состава $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ из разных источников

Метод синтеза	Размер частиц	Температура Кюри	Источник
Соосаждение	9 нм	123 °С	R. Arulmurugan et al. // Physica B: Condensed Matter 368 (2005) 223-230
Соосаждение	10 нм	167 °С	C. Gómez-Polo et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 465 (2018) 211-219
Соосаждение	9-11 нм	125 °С	R. Arulmurugan et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 303 (2006) 131-137
Соосаждение	22 нм	137 °С	M. Veverka et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 2386–2389
Золь-гель	70 нм	247 °С	S.W. Lee et al. // Journal of Applied Physics 91 (2002) 7610
Керамический	-	251 °С	A. Azouaoui et al. // Computational Condensed Matter 23 (2020) e00454
Керамический	-	220 °С	A.V.R. Reddy // Journal of materials science 34 (1999) 3169 – 3176

ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ



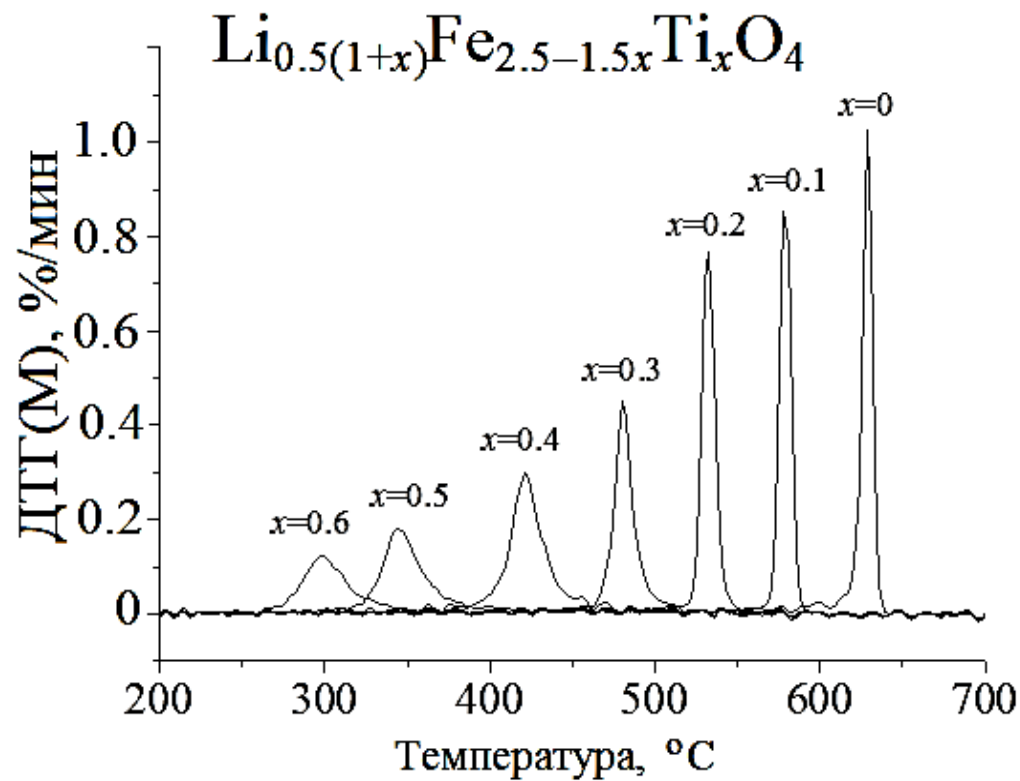
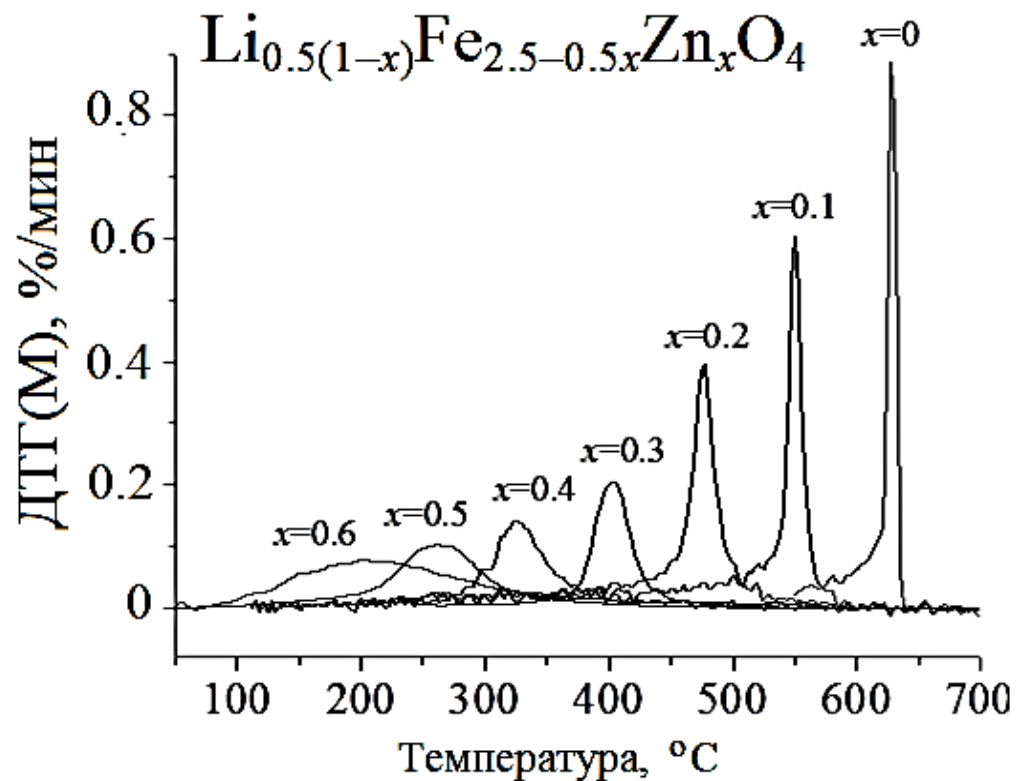
Анализ монокристаллического литиевого феррита, выращенный в Сибирском физико-техническом институте Томского государственного университета методом кристаллизации



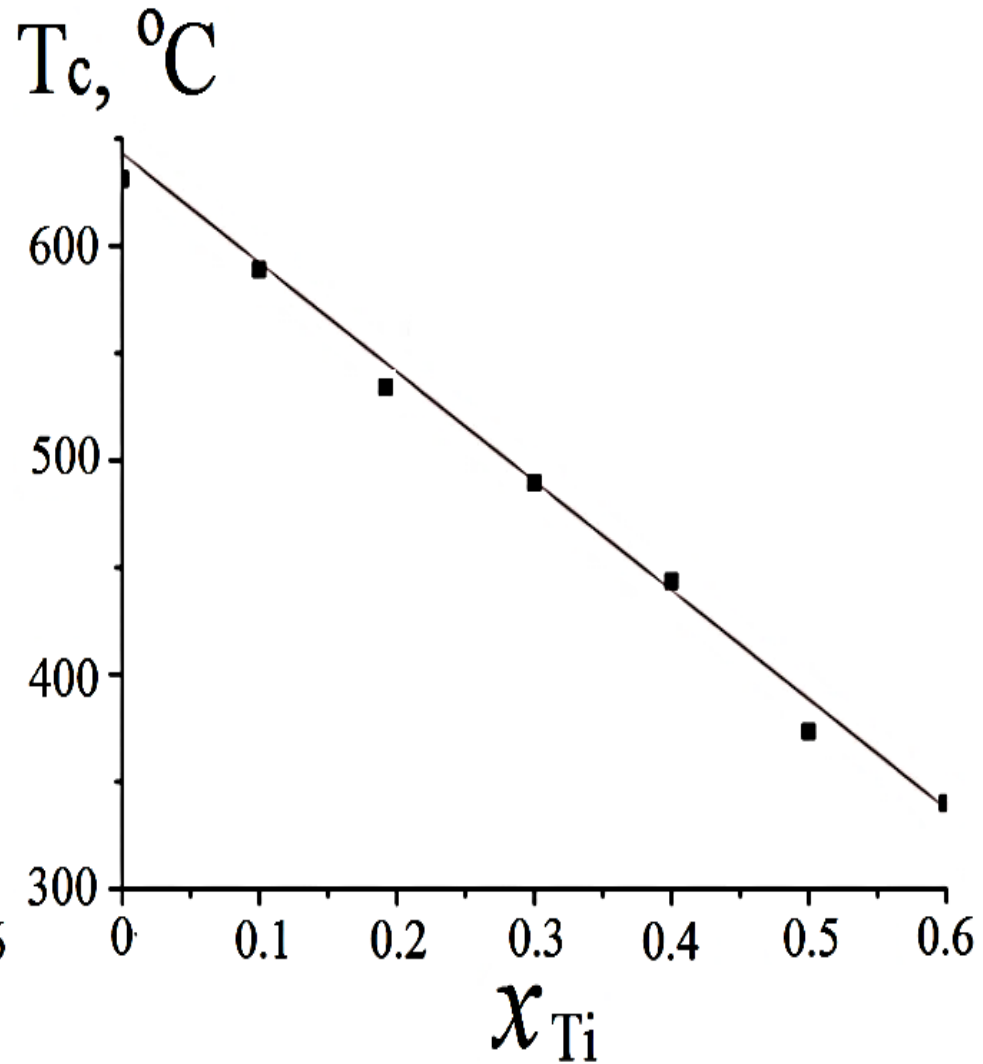
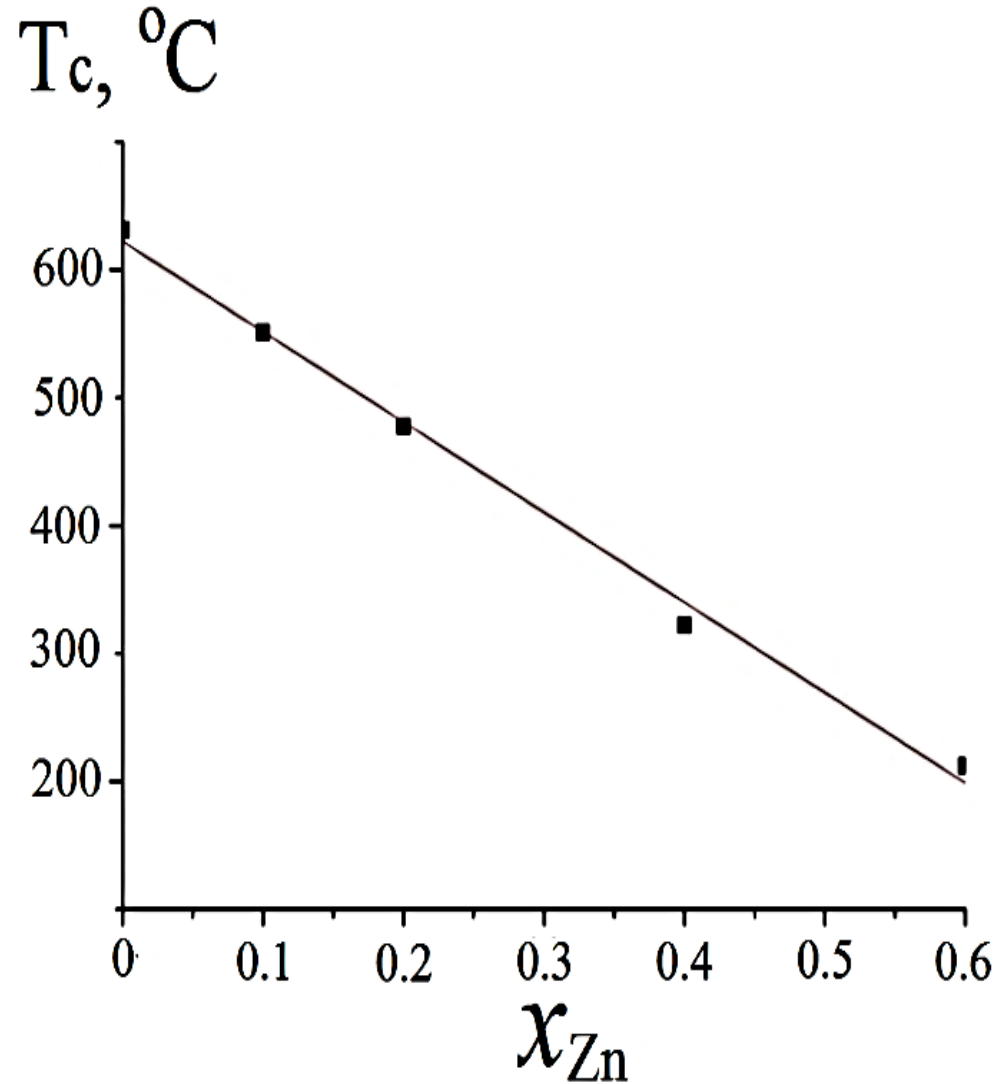
Анализ поликристаллического литиевого феррита, синтезированный по керамической технологии в Томском политехническом университете

ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ

ДТГ кривые для литий-цинковых и литий-титановых ферритов

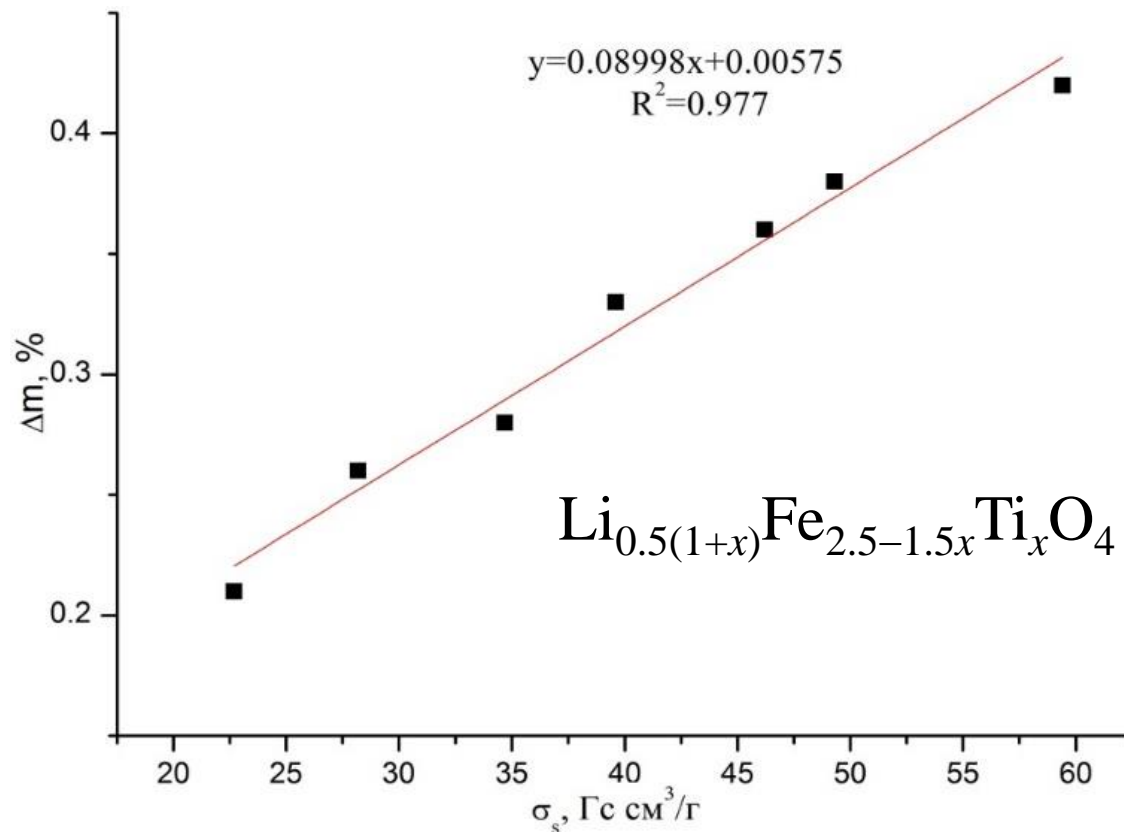
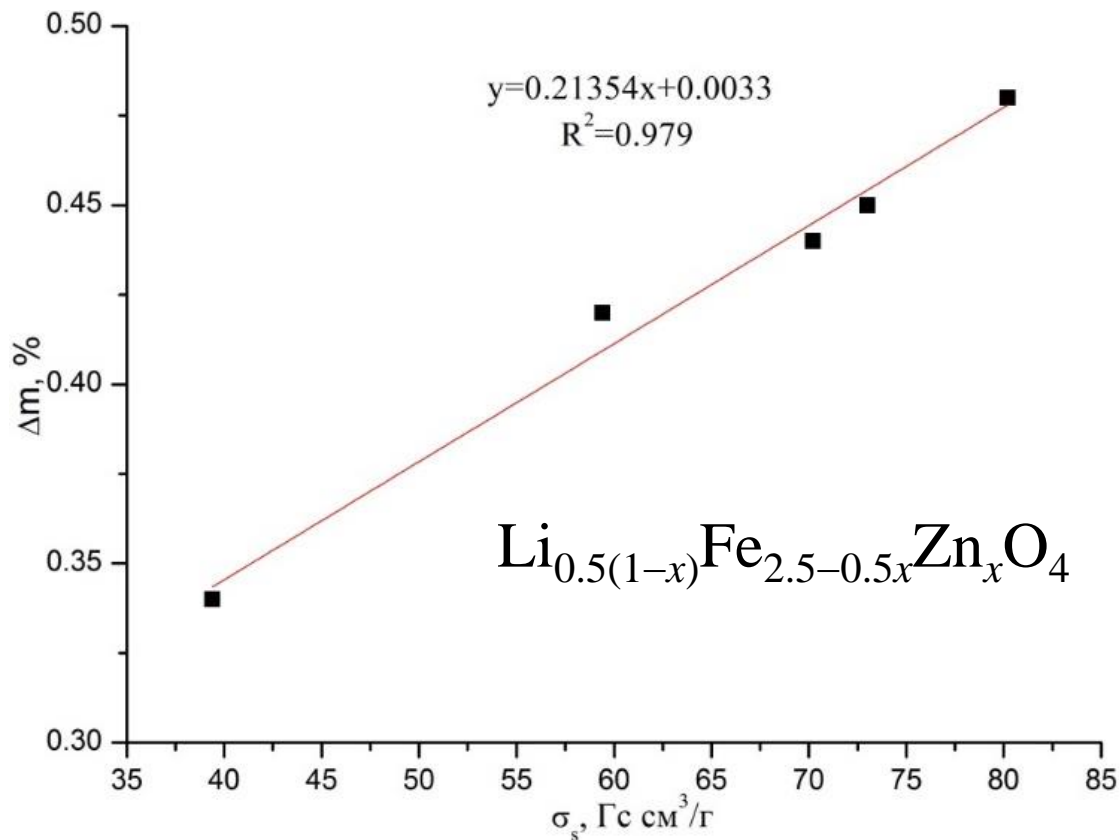


РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ И ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ



ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ

Зависимость величины весового скачка на ТГ кривой от намагниченности насыщения ферритов



ВОПРОС

По каким кривым при термомагнитометрических измерениях можно определить температуру Кюри:

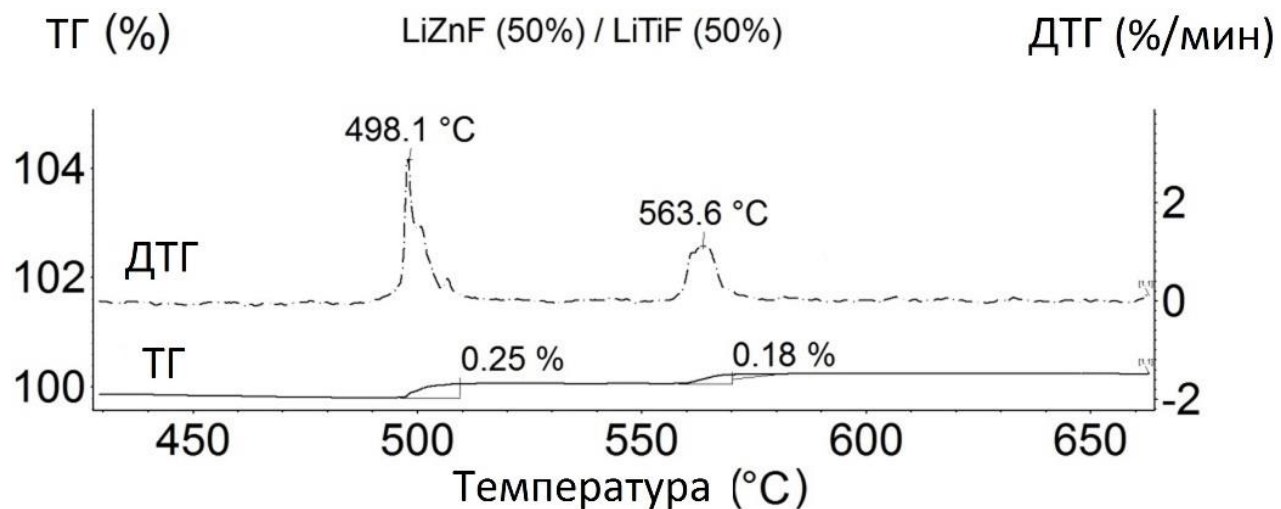
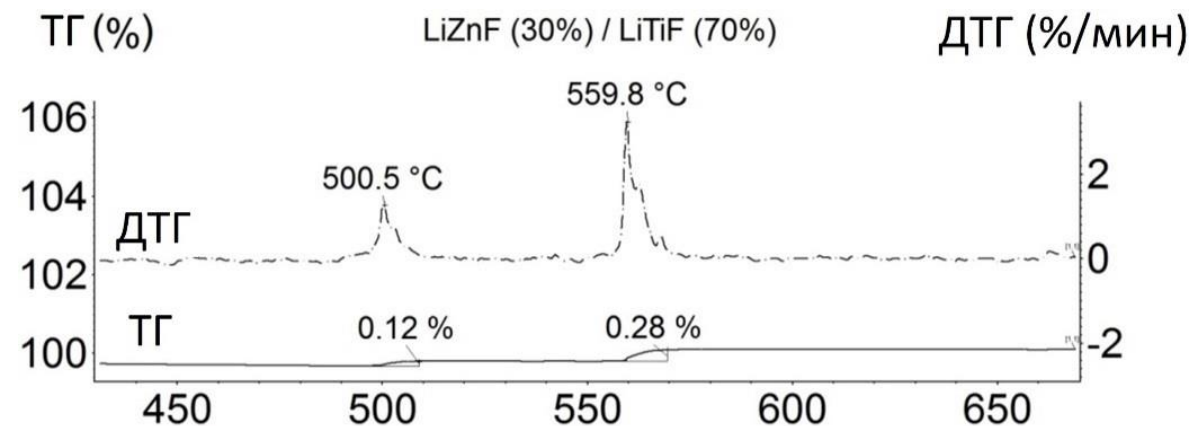
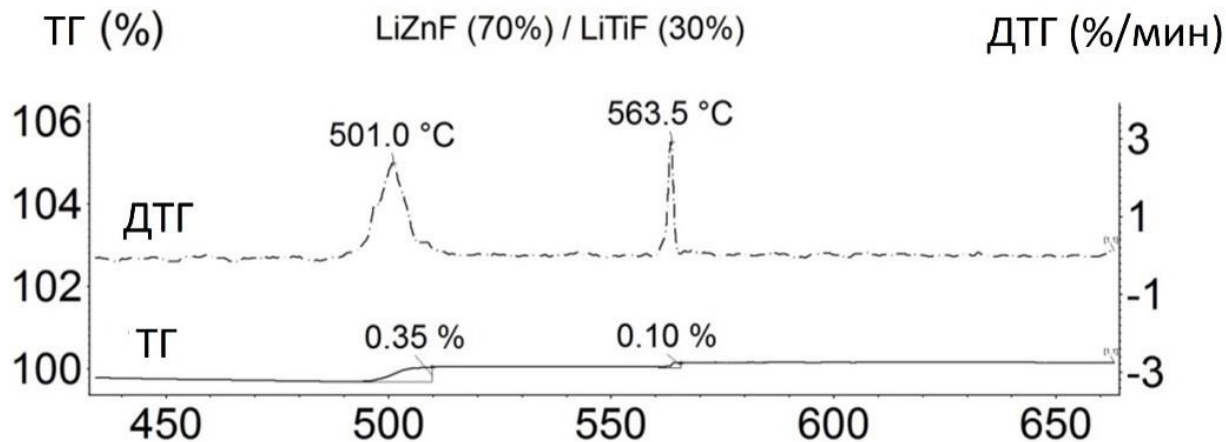
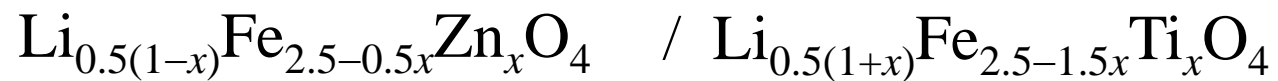
А) термогравиметрическая кривая (ТГ)

Б) деривативная термогравиметрическая кривая (ДТГ)

ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ



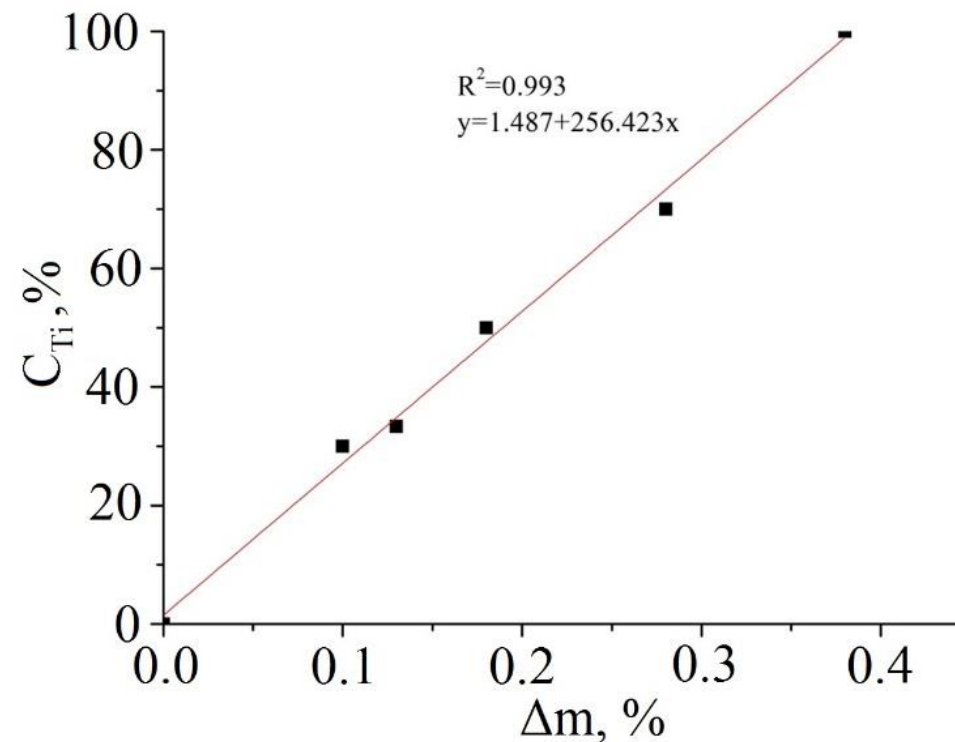
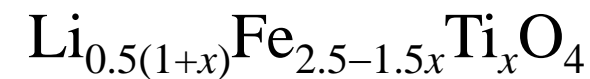
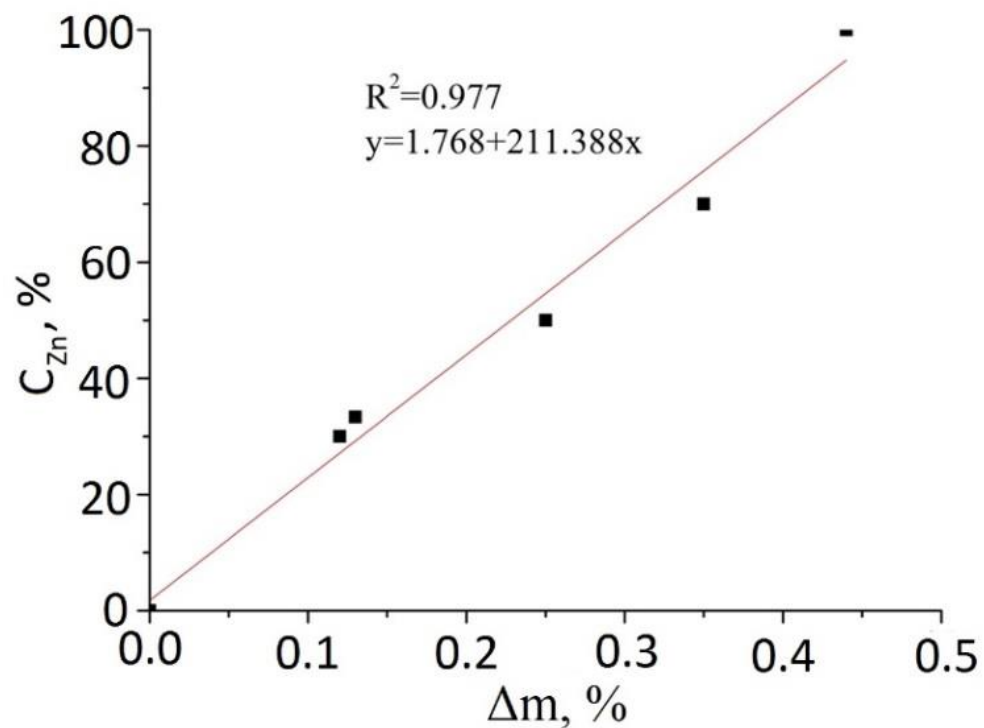
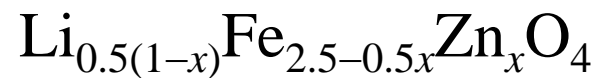
ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ



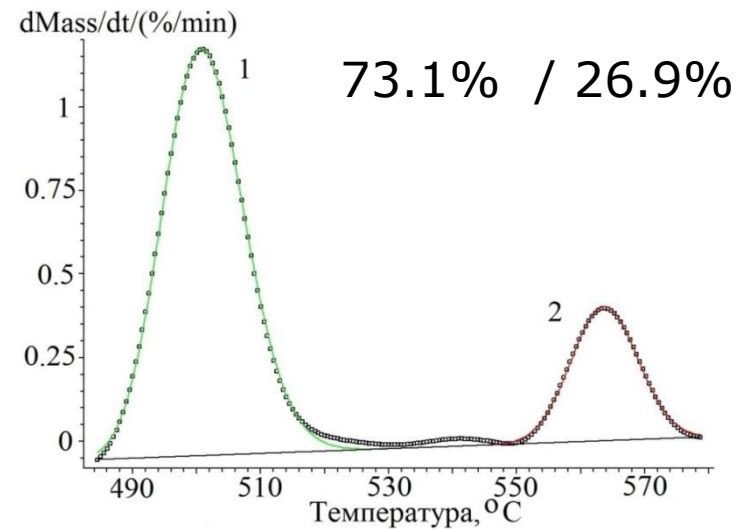
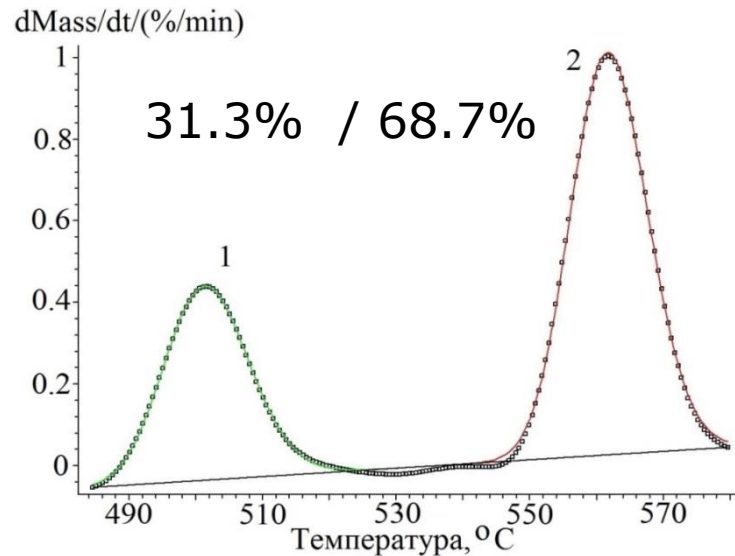
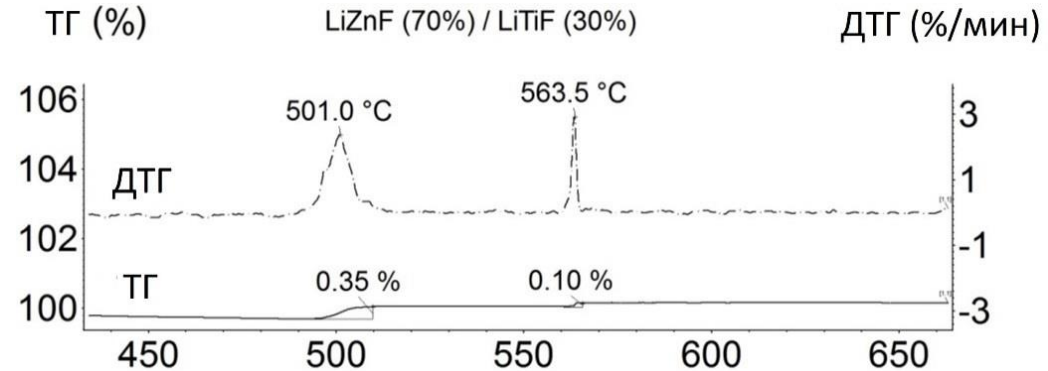
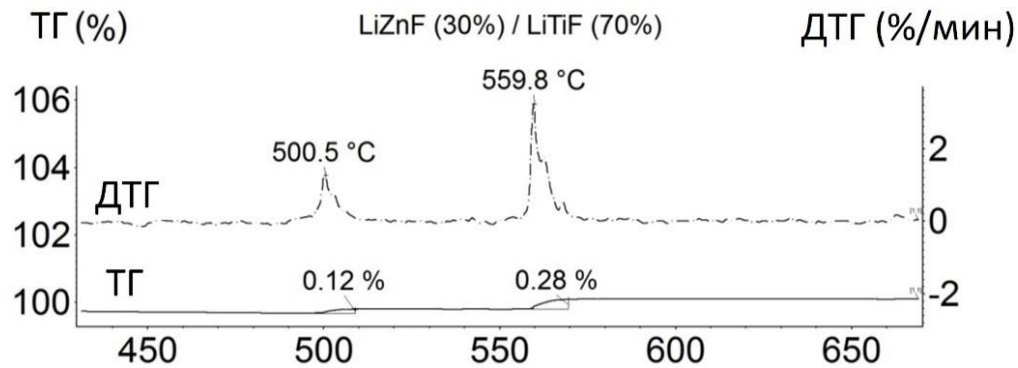
ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ



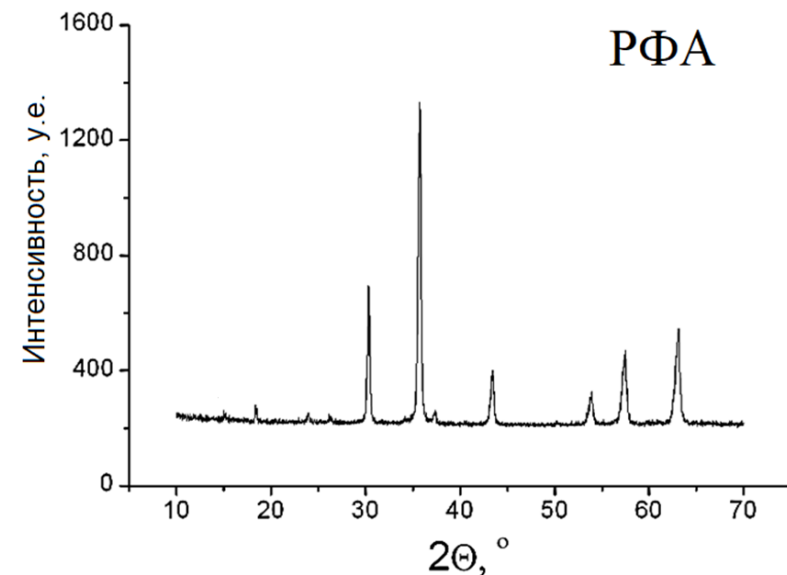
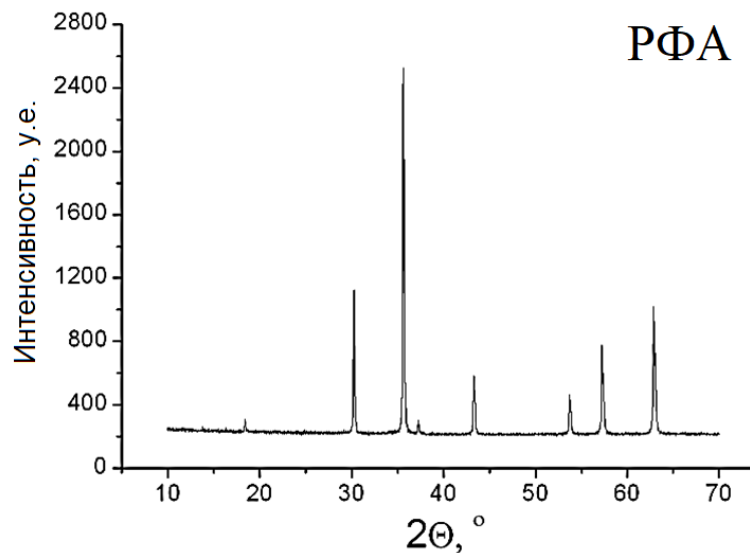
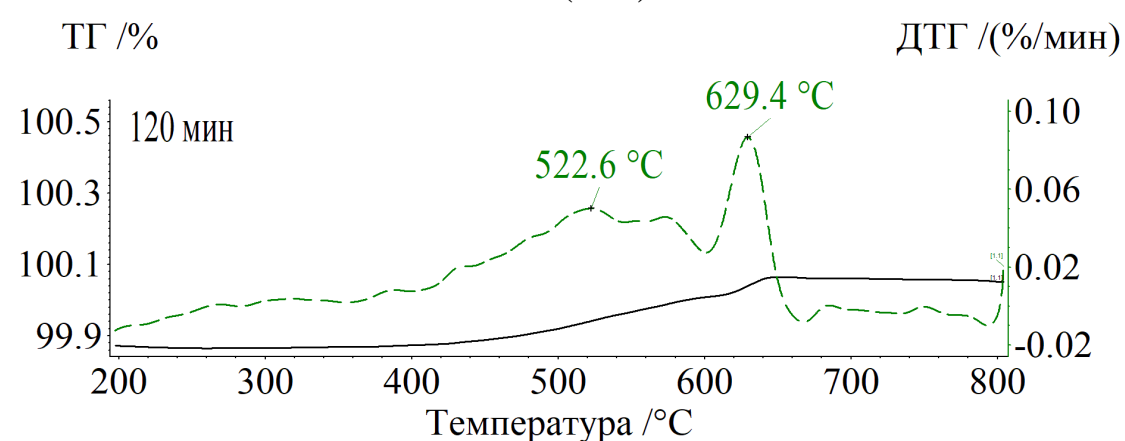
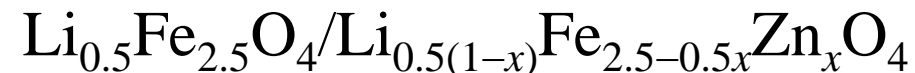
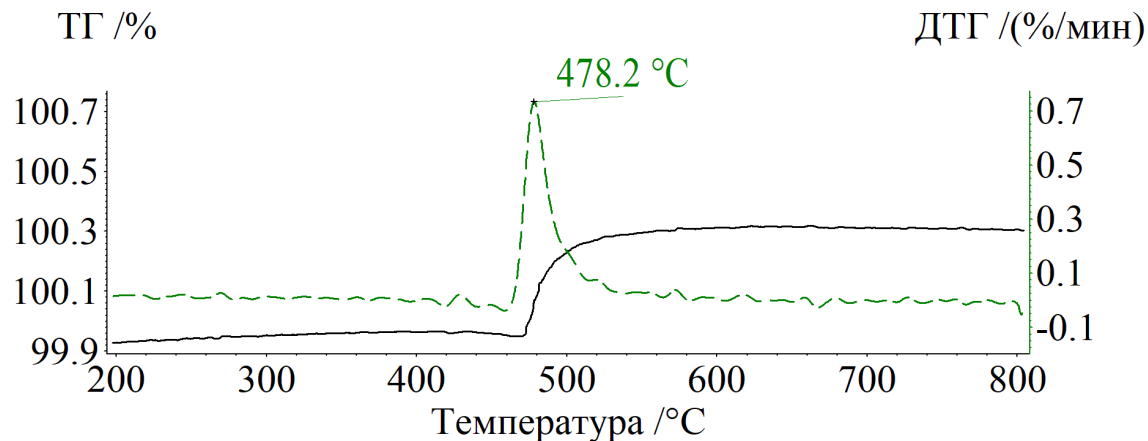
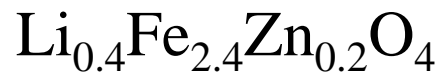
Зависимость концентрации ферритовой фазы от изменения веса при ТМ измерениях
в поле ~ 5 Э



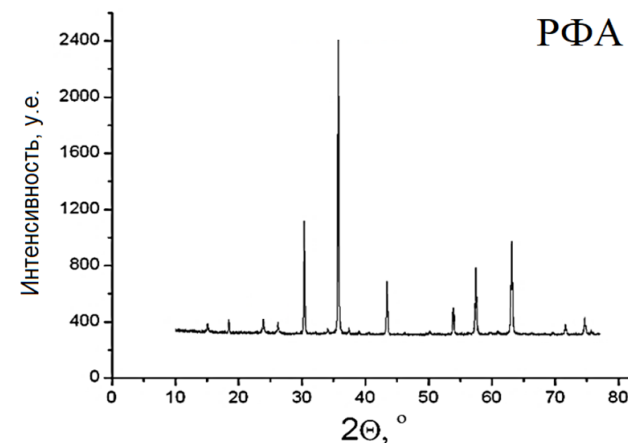
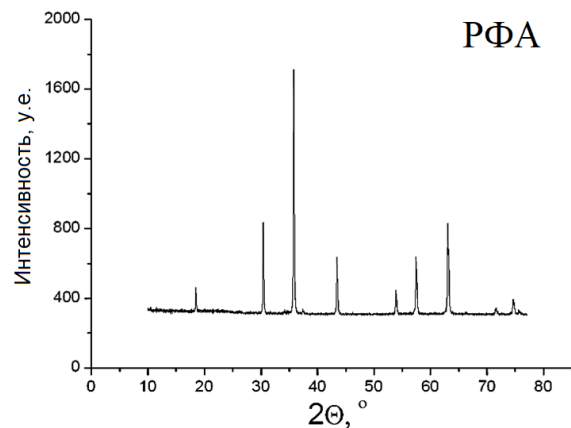
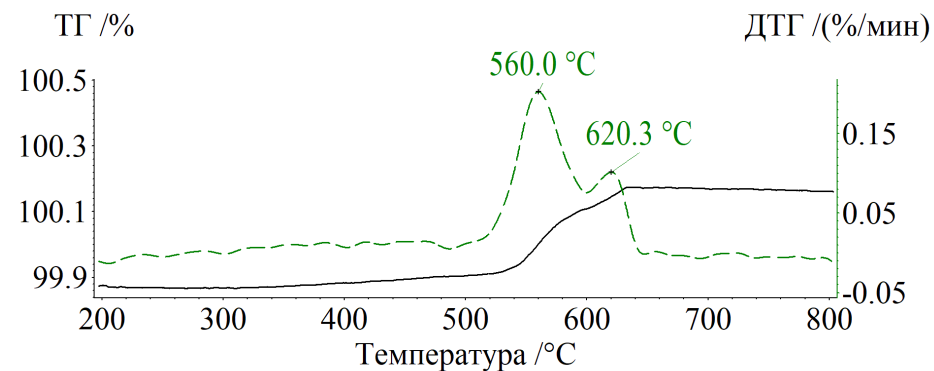
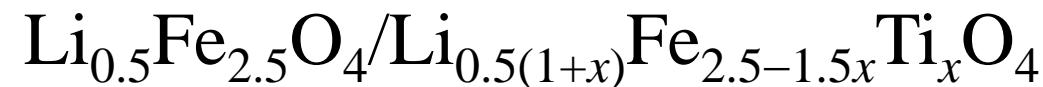
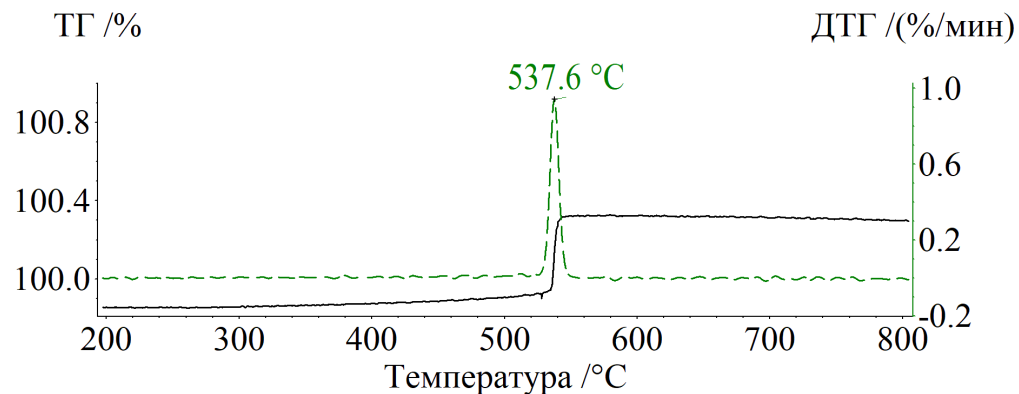
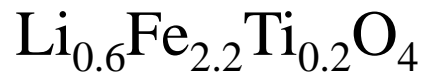
ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТНЫХ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ



ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ И РФА АНАЛИЗЫ ЛИТИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ



ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ И РФА АНАЛИЗЫ ЛИТИЙ-ТИТАНОВЫХ ФЕРРИТОВ



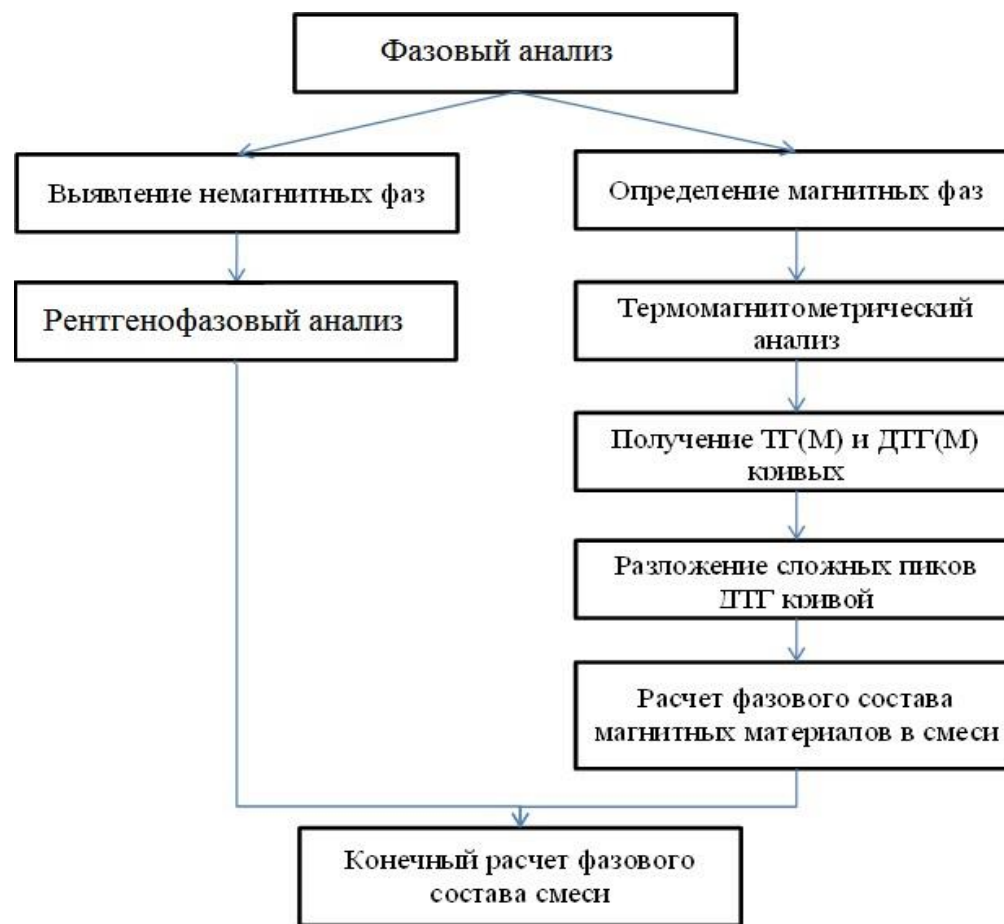
Большое разнообразие шпинельных соединений, образование которых возможно при синтезе литий-замещенных ферритов, делает практически невозможным корректный рентгенофазовый анализ шпинельного состава ферритовых порошков

ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ И РФА АНАЛИЗЫ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ

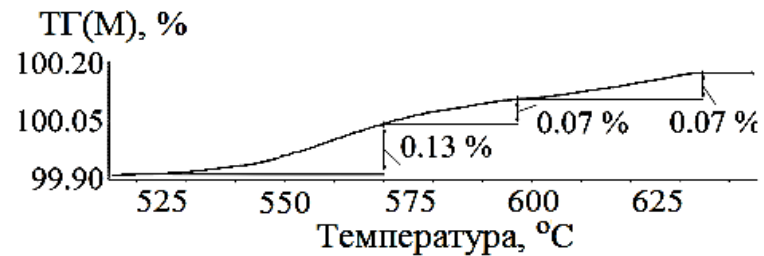
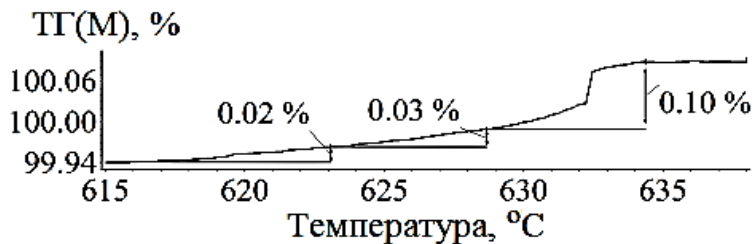
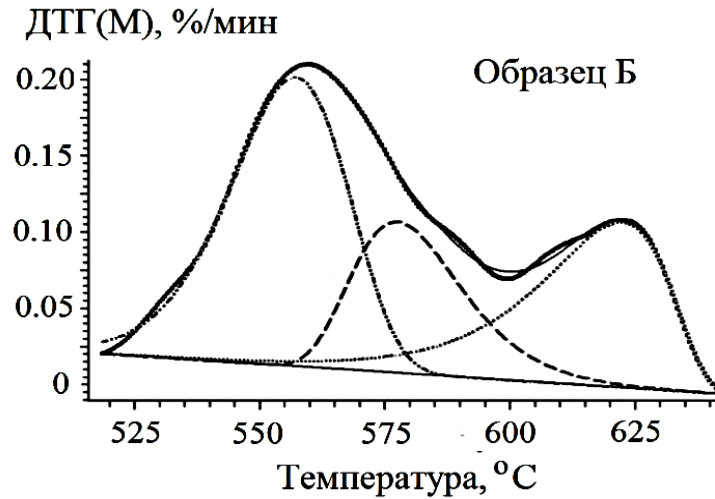
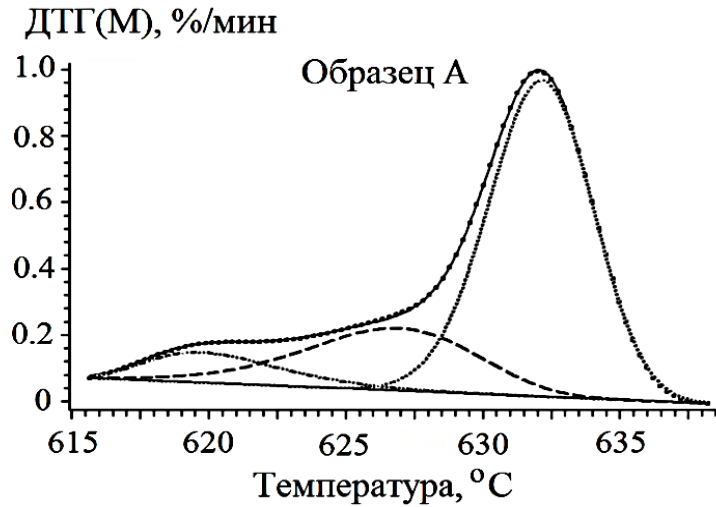
Феррит	Содержание Ti/Zn	Параметр решетки	Температура Кюри
$\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$	$X=0$	8.331 Å	630°C
	$X=0.6$	8.348 Å	300°C.
		~0.2 %	~52 %
$\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$	$X=0$	8.331 Å	630°C
	$X=0.6$	8.410 Å	220°C
		~1 %	~65 %

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЕЙ

Алгоритм анализа фазового состава ферритов



ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ



ТГ и ДТГ кривые для LiTi феррита с различной фазовой гомогенностью:
сплошные линии – экспериментальные кривые, пунктирные – результат разложения

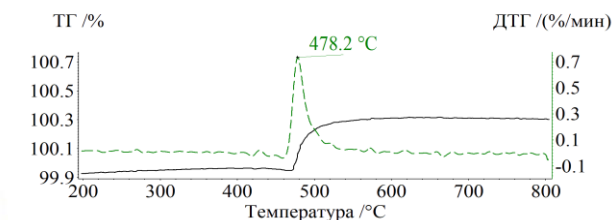
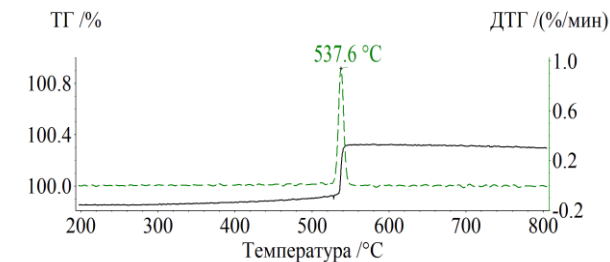
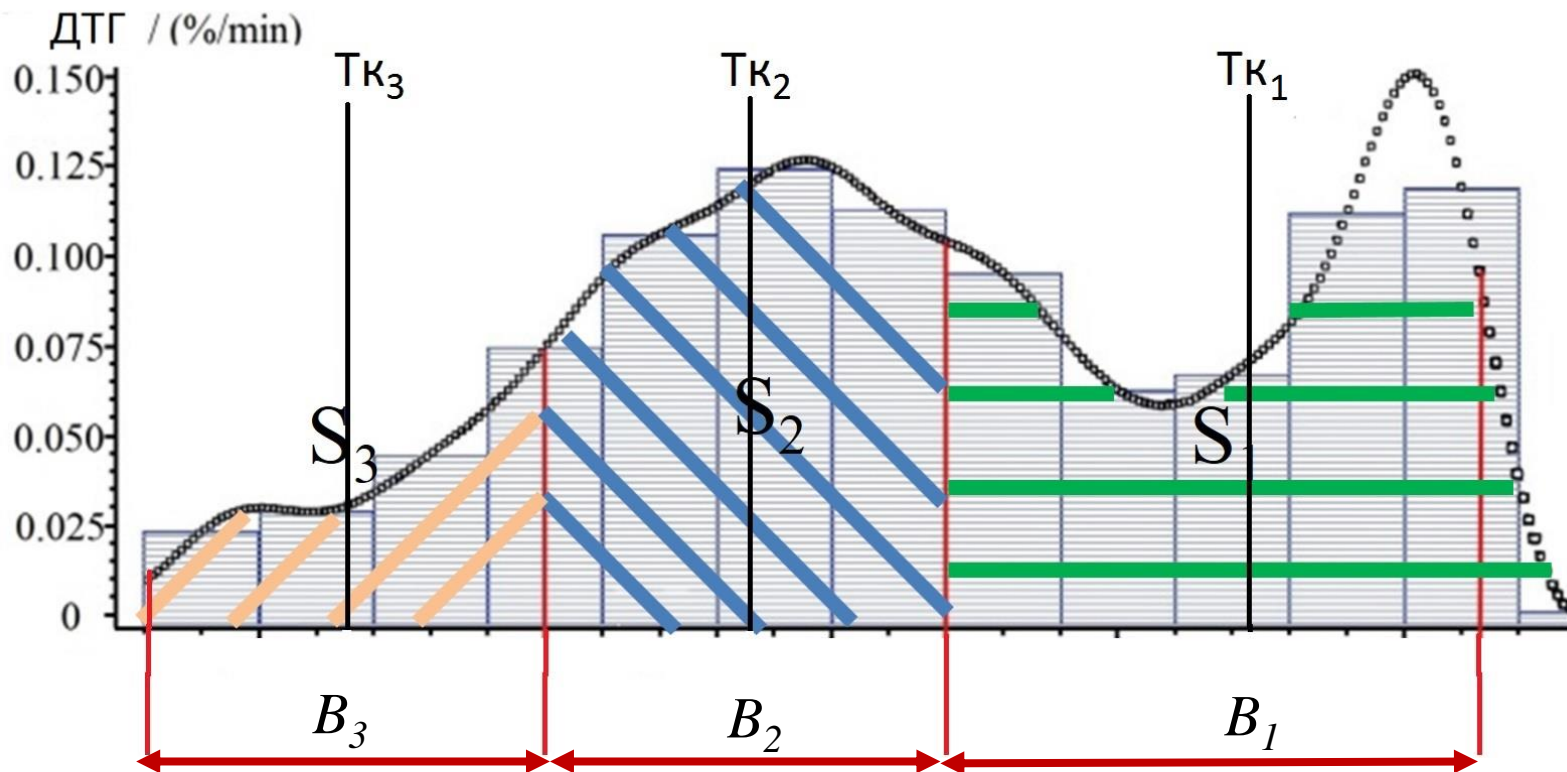
РФА анализ			ТМ анализ			
Тип образца	Фазы	Концентрация фазы, вес%	Тип образца	Позиция пика, °С	$\Delta H_{ТГ}$, %	X_{Ti}
А	$Li_{0.525}Fe_{2.425}Ti_{0.05}O_4$	14	А	620	0.02	0.02
	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	86		627	0.03	0.01
Б	$Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$	100		632	0.10	0
			557	0.13	0.14	
			577	0.07	0.1	
			622	0.07	0.02	

АЛГОРИТМ ПРОГРАММЫ ПО ОЦЕНКЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ



СХЕМАТИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИКА ДТГ В ПРОГРАММЕ

Разложение сложных пиков ДТГ с использованием математического интегрирования по методу центральных прямоугольников

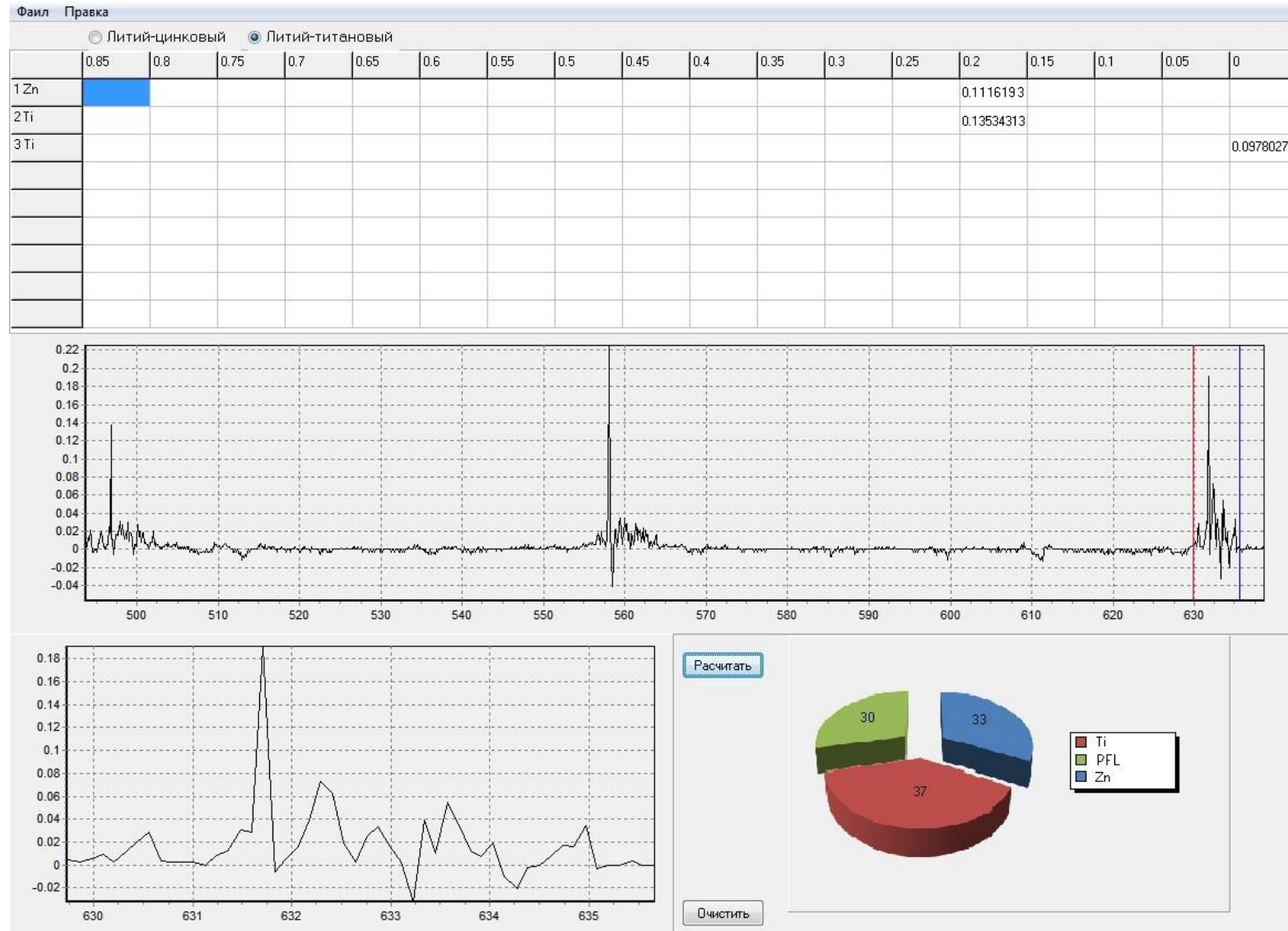


Левая и правая границы области: $T_{ci} \pm \frac{B_i}{2}$

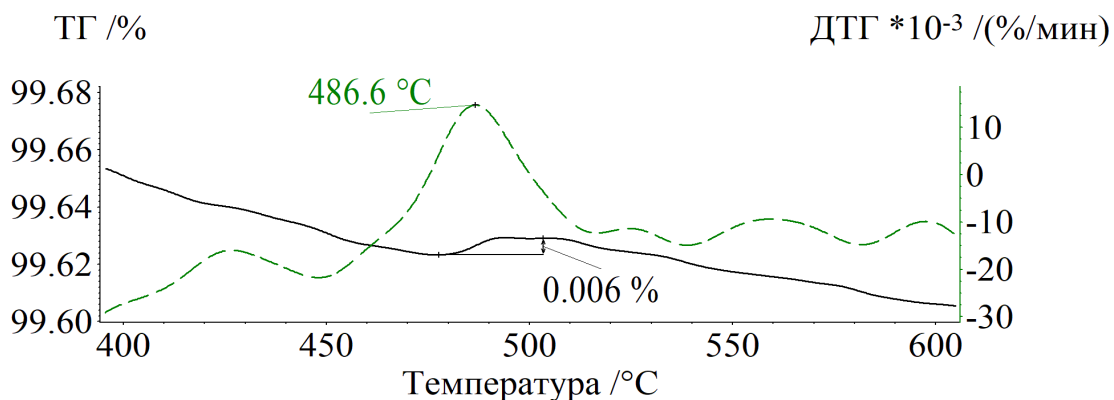
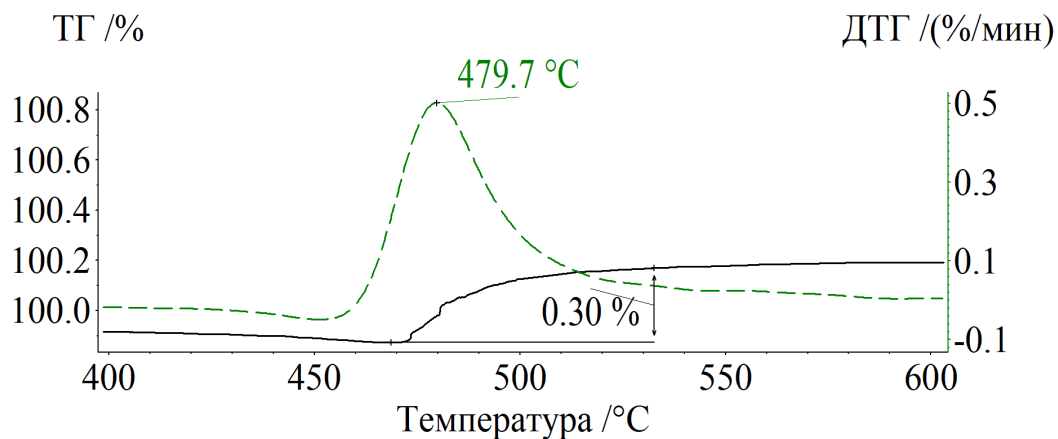
Расчет концентрации фазы: $N_i \approx \frac{S_i}{\sum S} * 100\%$

МЕТОД КОНТРОЛЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ

Пример блока программы для анализа смеси $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_{4+} + \text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}$



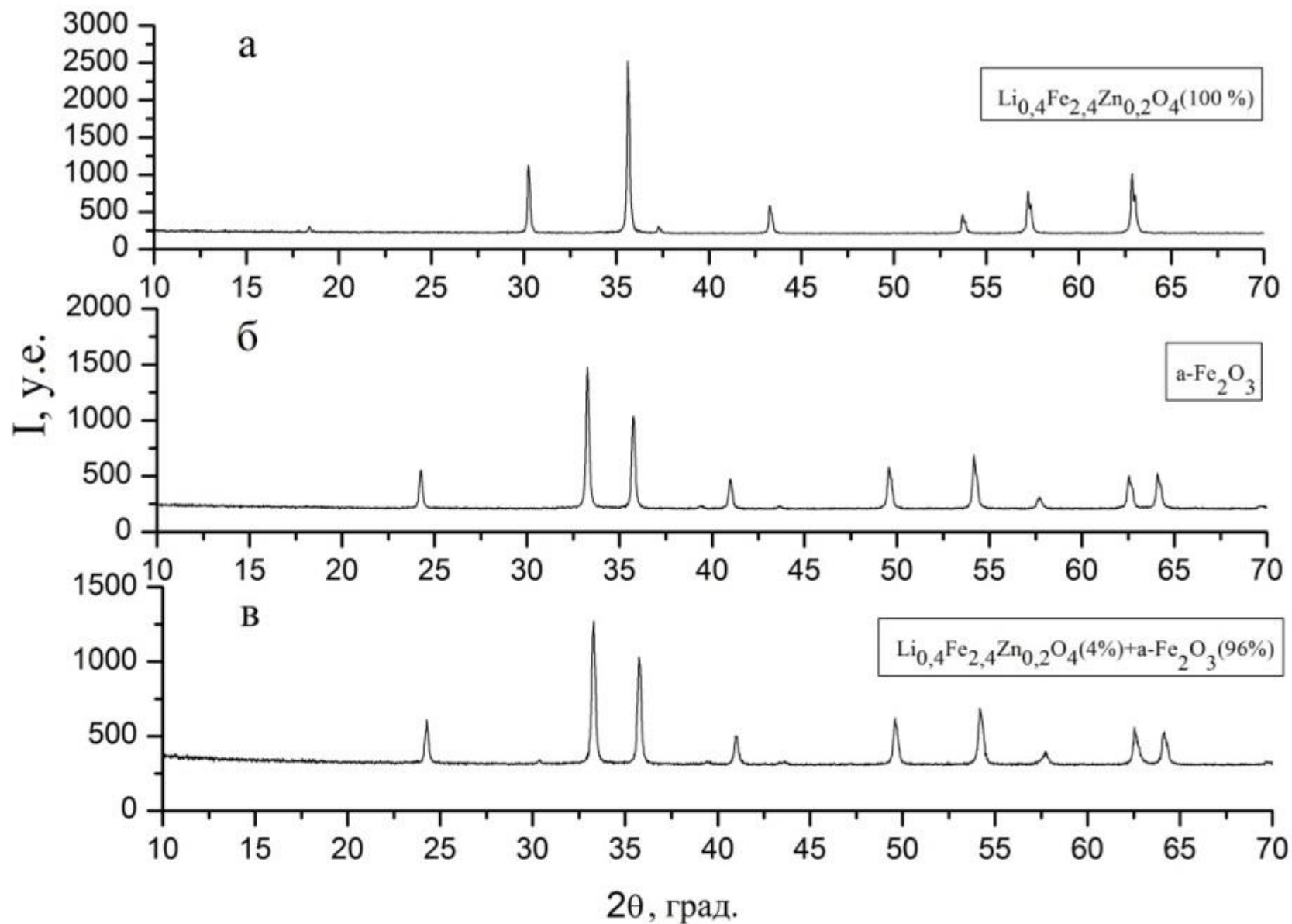
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА



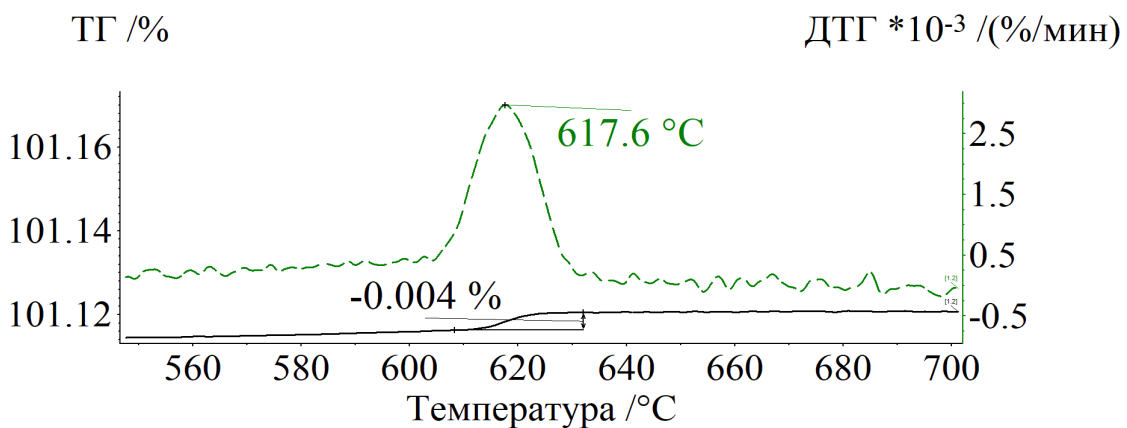
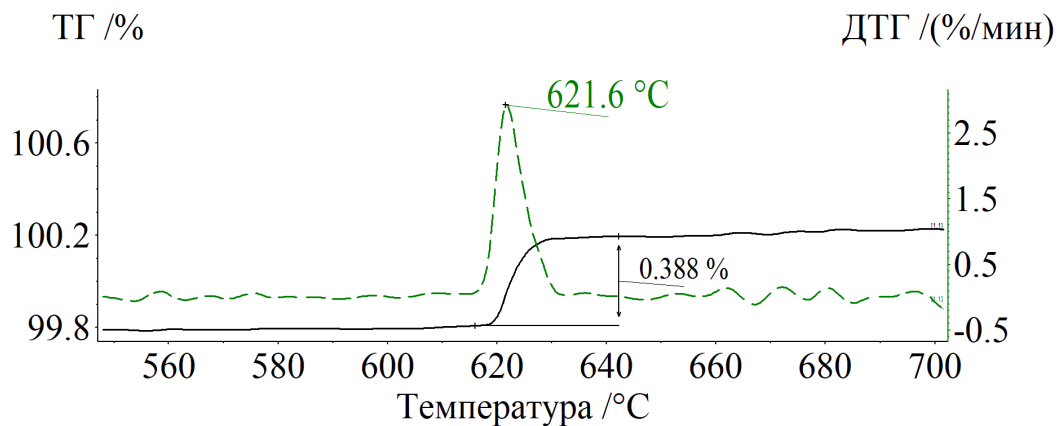
$\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	Δm	T_C
вес % / вес%	%	°C
100	0.30	479.7
6	0.018	486.4
4	0.012	478.3
2	0.006	486.6

ТГ/ДТГ кривые для композиционной смеси с различным весовым содержанием ферритов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РФА



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА



$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Δm	T_C
Вес % / Вес%	%	°C
100	0.388	621.6
1	0.004	617.6
0.5	0.002	618.9
0.25	0.001	617.9

ТГ/ДТГ кривые для композиционной смеси с различным весовым содержанием ферритов

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЕЙ

- Термомагнитометрический метод позволяет более точно определить температуру магнитных фазовых переходов в точке Кюри ферритов, следовательно, он может более полно характеризовать количество магнитных фаз, присутствующих в образцах.
- Комплексный анализ с использованием как рентгенофазового, так и термомагнитометрического методов наиболее оптимален в случае формирования при синтезе ферритов немагнитных и слабомагнитных фаз.
- Метод количественного анализа фазового состава ферритов термомагнитометрией имеет высокую разрешающую способность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

-
- Рассмотрен метод определения фазового состава материалов рентгенофазовым анализом
 - Большое разнообразие шпинельных соединений, образование которых возможно при синтезе ферримагнетиков, делает практически невозможным корректный РФА анализ шпинельного состава порошков.
 - Рассмотрен метод оценки фазовой гомогенности ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри присутствующих в образце магнитных фаз.
 - Показана высокая разрешающая способность термомагнитометрического метода определения магнитных фаз в образцах и в комплексе с РФА анализом корректное оценивание полного фазового состава в случае наличия немагнитных и слабомагнитных фаз.

- P.K. Gallagher, Thermomagnetometry, J. Therm. Anal. Calorim. 49 (1997) 33–44.
- S.St.J. Warne, P.K. Gallagher, Thermomagnetometry, Thermochim. Acta. 110 (1987) 269-279.
- D.M. Lin, H.S. Wang, M.L. Lin, M.H. Lin, Y.C. Wu, TG(M) and DTG(M) techniques and some of their applications on material study, J. Therm. Anal. Calorim. 58 (1999) 347–353.
- A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina, Analysis of the phase composition and homogeneity of ferrite lithium-substituted powders by the thermomagnetometry method, J. Therm. Anal. Calorim. 112 (2013) 739–745.
- Astafyev AL, Lysenko EN, Surzhikov AP, Nikolaev EV, Vlasov VA. Thermomagnetometric analysis of nickel-zinc ferrites. J Therm Anal Calorim. 142 (2020) 1775-1781.

Спасибо за внимание