

**Е.Н. Лысенко  
А.П. Суржиков**

**ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ  
МЕТОД КОНТРОЛЯ  
ГОМОГЕННОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ  
МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Томск - 2021**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков**

**ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ  
ГОМОГЕННОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Томск - 2021**

**УДК 620.179.14:621.318.1(075.8)**

**ББК 34.35в6я73**

**Л88**

**ISBN 978-5-98693-082-4**

**Лысенко Е.Н.**

**Л88** Термомагнитометрический метод контроля гомогенности и фазового состава неметаллических твердых магнитных материалов : учебное пособие / Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков. Томск : Аграф-Пресс; Вайар, 2021. – 104 с.

В пособии рассмотрены объекты контроля, методы и методологии неразрушающего контроля неметаллических твердых магнитных материалов (ферритмагнетиков).

Подробно показана методология разработки термомагнитометрического метода контроля ферритмагнетиков. На основании исследования закономерностей изменения фазового состава и магнитных фазовых переходов в ферритах, полученных при различных технологических режимах, разработан метод количественного контроля фазового состава ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов при термогравиметрических измерениях в магнитном поле.

Разработана программа, позволяющая на основе результатов термического анализа проводить количественную оценку фазового состава.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 12.03.01 «Приборостроение» и 03.04.02 «Физика».

**УДК 620.179.14:621.318.1(075.8)**

**ББК 34.35в6я73**

***Рецензенты***

***Доктор технических наук, профессор***

***А.В. Клименов***

***Кандидат технических наук, доцент***

***И.В. Плотникова***

**ISBN 978-5-98693-082-4**

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

© Лысенко Е.Н., Суржиков А.П., 2021

© ООО «Вайар», 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
Глава 1 Структура, свойства и основные методы контроля фазового состава ферритов .....	7
1.1 Кристаллическая структура феррошпинелей, их физические и химические свойства .....	7
1.1.1 Кристаллохимическая характеристика феррошпинели .....	7
1.1.2 Магнитная природа феррошпинелей .....	9
1.1.3 Физико-химические свойства феррошпинелей .....	10
1.2 Методы определения температуры юри в ферритовых материалах .....	12
1.2.1 Метод электромагнитной индукции .....	12
1.2.2 Термогравиметрический метод .....	15
1.3 Существующие методы оценки фазового состава ферритовых материалов ....	18
Глава 2 Методики, используемые в работе .....	22
2.1 Приготовление экспериментальных образцов .....	22
2.2 Методика рентгенофазового анализа .....	23
2.3 Методика термического анализа .....	29
2.4 Методика термогравиметрического анализа в магнитном поле .....	30
2.5 Методика измерения намагниченности насыщения .....	33
2.6 Выводы к Главе 2 .....	34
Глава 3 Исследование фазового состава и магнитных фазовых переходов в ферритах .....	36
3.1 Исследование закономерностей изменения фазового состава и магнитных фазовых переходов в ферритах, полученных при различных технологических режимах .....	36
3.1.1 Анализ литий-цинковых ферритов .....	37
3.1.1.1 Рентгенофазовый анализ .....	37
3.1.1.2 Термический анализ .....	40
3.1.2 Анализ литий-титановых ферритов .....	46
3.1.2.1 Рентгенофазовый анализ .....	46

3.1.2.2 Термический анализ . . . . .	51
3.1.3 Термомагнитометрический анализ контрольных образцов. . . . .	55
3.2 Оценка чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитной фазы . . . . .	59
3.2.1 Термомагнитометрический анализ литий-цинкового феррита в смеси с оксидом железа . . . . .	60
3.2.2 Термомагнитометрический анализ литий-цинкового феррита в смеси с оксидом алюминия . . . . .	64
3.3 Исследование влияния намагниченности ферритов на магнитофазовый переход при термомагнитометрических измерениях . . . . .	67
3.4 Выводы по Главе 3 . . . . .	69
Глава 4 Разработка метода контроля фазового состава литий-замещенных ферритов. . . . .	70
4.1 Термомагнитометрический анализ композиционных ферритовых смесей . . . . .	70
4.2 Термомагнитометрический анализ ферритов, полученных при различных технологических режимах. . . . .	80
4.2.1 Анализ литий-цинковых ферритов. . . . .	80
4.2.2 Анализ литий-титановых ферритов. . . . .	85
4.3 Разработка программного обеспечения для проведения фазового анализа по результатам термомагнитометрии. . . . .	89
4.3.1 Математический аппарат. . . . .	90
4.3.2 Описание программы для проведения фазового анализа термомагнитометрическим методом. . . . .	92
4.4 Методика проведения оценки фазового состава термомагнитометрическим методом. . . . .	94
4.5 Выводы по Главе 4. . . . .	96
Заключение. . . . .	97
Список литературы. . . . .	99

## ВВЕДЕНИЕ

Магнитные элементы на основе ферритовых материалов являются ключевыми компонентами большинства современных электронных и радиотехнических устройств. Среди них большое распространение получили ферриты СВЧ диапазона, поскольку сочетают в себе высокую намагниченность с полупроводниковыми или даже диэлектрическими свойствами. В настоящее время СВЧ ферриты широко используются в качестве магнитных материалов для фазовращателей, циркуляторов, элементов фазированных решеток, сердечников бытовой и специальной радиоэлектронной аппаратуры и др.

Большинство электромагнитных свойств ферритов определяются химическим и фазовым составом материала и зависят от микроструктуры, формируемой на стадиях синтеза и спекания ферритов. Зачастую такие материалы имеют сложный состав, задаваемый на стадии смешения оксидов и карбонатов для получения ферритов различного функционального назначения. При их синтезе образование конечного продукта определенного фазового состава протекает через множество промежуточных фаз, взаимодействующих между собой. Таким образом, технологический цикл изготовления ферритов представляет собой многоступенчатый процесс и включает операции промежуточных помолов и перемешиваний при синтезе с последующим высокотемпературным спеканием для получения высокоплотной ферритовой керамики.

Таким образом, для получения ферритов с заданными электрическими и магнитными свойствами необходим их тщательный фазовый контроль на каждом из этапов производства.

В настоящее время разработка эффективных методов контроля фазового состава при получении ферритовых материалов, как в Российской Федерации, так и за рубежом сосредоточена в основном на методах рентгенофазового анализа (РФА). Однако, общими недостатками метода РФА является сложность разделения фаз с близкими параметрами решетки, заключающееся в слиянии рефлексов в единые пики на рентгенограммах, разложение которых оказывается

сложной задачей, а порой и вовсе невыполнимой, а также отсутствие полной картотеки рентгенограмм эталонных образцов.

В связи с этим возникает необходимость в более эффективном методе контроля фазового состава ферритовых материалов, который, в паре с традиционным методом РФА, будет наиболее точно характеризовать их фазовый состав.

В настоящем учебном пособии представлены материалы по разработке высокочувствительного магнитного метода контроля гомогенности и фазового состава ферритовых материалов.

# ГЛАВА 1 СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ

## 1.1 Кристаллическая структура феррошпинелей, их физические и химические свойства

Ферриты – магнитные полупроводники или диэлектрики образующихся из химического соединения окиси железа с оксидами других металлов. Свойства ферритов, магнитные, электрические и физико-химические, определяются как валентным состоянием, так и распределение ионов металлов в кристаллической решетке.

Из множества структур ферритов можно выделить феррошпинели, которые имеют кристаллическую структуру природного минерала шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$ .

### 1.1.1 Кристаллохимическая характеристика феррошпинели

Феррошпинели – вещества соответствующие химической формуле  $Me^{2+}O^{2-} \cdot Fe^{3+}_2O^{2-}_3$ , где наряду с ионами кислорода и трехвалентного железа, ионные радиусы которых равны  $1.32 \text{ \AA}$  и  $0.67 \text{ \AA}$  соответственно, присутствуют ионы металлов  $Me^{2+}$  в виде  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , радиус ионов которых может составлять от  $0.4$  до  $1 \text{ \AA}$ . К этой группе так же относятся феррошпинели лития  $Li^+_2O^{2-} (Fe_2O_3)_5$ . Кроме того, также возможна комбинация, состоящая из нескольких видов ионов. Структура типа шпинели характерна для множества используемых ферритов [1-5].

Феррошпинели обладают плотноупакованной, гранецентрированной, кубической решеткой, которая включает в себя анионы кислорода ( $a \approx 8.4 \text{ \AA}$ ), а в свободных пространствах располагаются 24 катиона металлов (рис. 1.1). Элементарная ячейка содержит 8 молекул  $MeFe_2O_4$ , где 32 иона кислорода образуют 96 положений, из которых 64 тетраэдрические, из них 8 заняты катионами, а 32 положения - октаэдрические, в 16 располагаются катионы [2, 6].



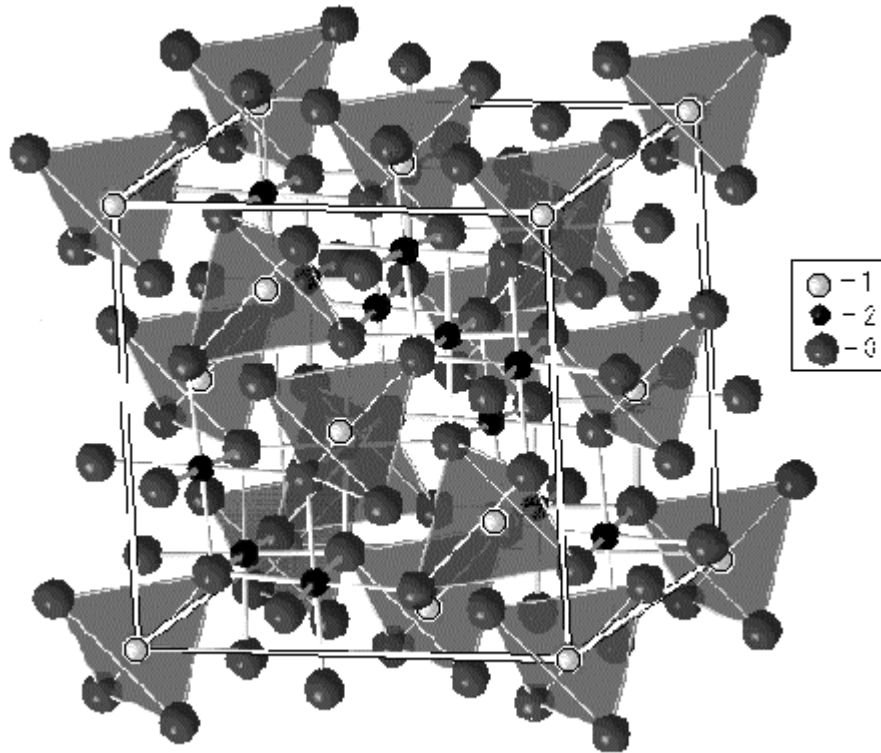


Рисунок 1.1 Структура шпинели, состоящая из ионов двух (1) и трехвалентных (2) металлов

В случае, когда все трехвалентные ионы находятся в октаэдрических, а двухвалентные ионы в тетраэдрических узлах, структура такой шпинели называется нормальной. Обращенной шпинелью называют шпинель, в которой все 8 тетраэдрических положения заняты трехвалентными катионами, а двухвалентные катионы и остальные трехвалентные ионы располагаются в октаэдрических узлах. В работах Барса и Позняка [7] представлено, что шпинели нормальной структуры в чистом виде возможны только в редких случаях. В большинстве полученных шпинелей имеется степень обращенности структуры, зависящая от доли двухвалентных катионов в тетраэдрических позициях кристаллической решетки.

На расположение катионов в междуузлиях кристаллической решетки шпинели влияет ряд факторов, таких как:

- ионный радиус;
- электронная конфигурация;

- электростатическая энергия.

В общем случае расположение катионов в кислородной решётке, формируемое в равновесных условиях, является следствием комбинированного влияния перечисленных выше факторов. Выход шпинельной системы из равновесного состояния, например, с использованием облучения, можно изменить относительную роль одного или нескольких факторов, вследствие этого есть вероятность возникновения метастабильных состояний системы с искаженным катионным распределением [8-10].

### 1.1.2 Магнитная природа феррошпинелей

Магнитные свойства ферритов вызваны обменными взаимодействиями спиновыми магнитными моментами соседних катионов с незаполненными 3d уровнями. Исходя из теории Нееля [11, 12], спонтанная намагниченность шпинелей определяется косвенным обменным взаимодействием, находящихся в различных подрешетках, катионов. Как итог, в каждой из подрешеток магнитные моменты соседних атомов выстраиваются параллельно, в то же время, между соседними подрешетками магнитные моменты расположены антипараллельно. Суммарный магнитный момент вещества будет определяться разницей между намагниченностью двух подрешеток, тетраэдрической и октаэдрической [13-15].

Для изменения магнитного состояния простых ферритов в кристаллическую решетку добавляют магнитные или диамагнитные ионы, обладающие спиновым магнитным моментом, отличающимся от магнитного момента иона трехвалентного железа  $Fe^{3+}$ . Так легирование ферритов ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  приводит к изменению намагниченности насыщения, в сторону ее увеличения. Такие ионы занимают тетраэдрические положения в кристаллической решетке феррита. Для уменьшения намагниченности используются ионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$ , которые занимают октаэдрические узлы катионной подрешетки [4].

К основным магнитным свойствам ферритов так же относят константы магнитной кристаллографической анизотропии  $K_1$  и  $K_2$  и магнитострикции  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  (для кубических кристаллов). Толщину и размер доменов, а также толщину

доменных стенок определяют значения энергии этих величин, а это означает существенное их влияние, оказываемое на температурную зависимость магнитных параметров, динамику протекания процессов перемагничивания, а также на форму петли магнитного гистерезиса [3, 16-20].

Спин-орбитальное и магнитодипольное взаимодействия являются основными факторами появления магнитной кристаллографической анизотропии. Магнитная анизотропия, согласно одноионной модели [21-25], представляет собой сумму анизотропий отдельных ионов, располагающихся в различные положения решетки. Добавление в шпинельную решетку диамагнитных ионов, таких как  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  приводит к изменению содержания магнитных ионов трехвалентного железа в подрешетках, что в свою очередь влияет на константу  $K$ , а введение ионов с орбитальным моментом отличным от нуля ( $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) формирует в одной из шпинельной подрешетки ионы со спин-орбитальной энергией большей, чем у соседних подрешеток.

Следовательно, существенное влияние на магнитные свойства феррошпинелей оказывает примеси и распределение катионов в подрешетках. Таким образом, становится очевидным, что при изготовлении ферритов со структурой шпинели, необходимо свести к минимуму внесение загрязняющих примесей и добиваться максимально равновесного катионного распределения [5, 25].

### 1.1.3 Физико-химические свойства феррошпинелей

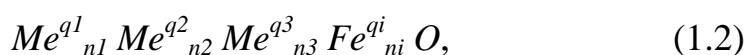
Характерной химической особенностью ферритов является их принадлежность к соединениям переменного состава [2]. В этой связи, достижение стабильного фазового состояния ферритов, возможно, достичь лишь путем точного взаимодействия множества параметров системы, к числу которых относятся: температура синтеза, давления кислорода, продолжительностью взаимодействия и других термодинамических и кинетических параметров системы. Для получения равновесных условий химический потенциал кислорода в газовой фазе должен быть равен потенциалу кислорода, входящему в состав феррита. Заданный по кислороду состав феррита может быть обеспечен за счет

контролирования определенного парциального давления кислорода зависящие от температуры следующим образом [26-29]:

$$\ln P_{O_2} = f(T^{-1}). \quad (1.1)$$

Несоблюдение соотношения (1.1) приведет к изменению содержания кислорода в изготавливаемой феррошпинели. Следовательно, стабильность стехиометрии зависит от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе, а также от состава феррита.

Феррошпинели, используемые в промышленности, обладают сложной химической структурой и являются композициями типа:



$$\text{где } \sum_{i=1}^i n_i q_i = 8 \quad \sum_{i=1}^i n_i = 3.$$

Синтезирование таких композиций сопровождается формированием ряда твердых растворов, обладающих непрерывным фазовым составом. Тем не менее, при спекании (процессы нагрева, изотермической выдержки, охлаждения) даже в гомогенной системе происходят фазовые переходы, зависящие от парциального давления кислорода в газовой фазе. Вид фазового перехода определяется диаграммами, полученными для значительной части ферритообразующих систем. Отмечается, что при использовании марганца наблюдаются особо сложные фазовые переходы. Поэтому ферриты, содержащие марганец, обжигают в атмосферах со строго контролируемым давлением кислорода [30, 31]. Ферриты, не содержащие в своем составе марганец, можно обжигать в воздушной атмосфере, однако необходимо ограничить доступ в объем печи газов восстановителей ( $CO$ ,  $H_2$  и т.п.) [32, 33].

Механические свойства феррошпинелей не оказывают влияния на электромагнитные характеристики конечного изделия, однако оказывают существенное влияние на способы механической обработки и возможности фиксации ферритовых изделий в арматуру. В то же время, температурные характеристики ферритов выступают лимитирующим фактором на

высокоскоростные операции нагрева и охлаждения, а также влияют на значения температурных градиентов и, как следствие, на уровень температурно-механических напряжений в материале [34-36].

## **1.2 Методы определения температуры Кюри в ферритовых материалах**

Подразделение всех магнетиков на сильные и слабые достаточно условно в виду того, что ферромагнетики, нагретые выше температуры Кюри, утрачивают свою спонтанную намагниченность и становятся парамагнетиками. Парамагнетики, в свою очередь, при низких температурах способны доходить до намагниченности насыщения в сравнительно малых полях.

Для каждого магнитного материала существует своя температура, при которой магнит утрачивает свою намагниченность, при этой температуре происходит магнитофазовый переход. В настоящий момент существует ряд методов, позволяющих детектировать магнитофазовые переходы в магнитных материалах. К таким методам относятся метод термогравиметрии (термомагнитометрический метод) и метод электромагнитной индукции.

### **1.2.1 Метод электромагнитной индукции**

При помещении магнетика в однородное магнитное поле в вакууме с магнитной индукцией  $B_0$ , индукция магнитного поля внутри магнетика будет отличаться от  $B_0$ . При этом магнетик дает добавочную магнитную индукцию  $B_1$ , находясь в состоянии намагничивания, которая векторно складывается с первоначальной индукцией  $B_0$ . Векторная сумма  $B=B_0+B_1$  носит название вектора магнитной индукции внутри магнетика. Ряд веществ, в которых вектор собственной магнитной индукции  $B_1$  совпадает по направлению с магнитной индукцией магнитного поля  $B_0$ , называются парамагнетиками. Внутри таких веществ магнитное поле усиливается. В то же время, для материалов, в которых внешняя и внутренняя магнитные индукции имеют противоположное направление, называются диамагнитными. В таких материалах, магнитное поле внутри них ослабевает. Однако, как для диамагнетиков, так и для парамагнетиков

величина  $B$  пропорциональна магнитной индукции внешнего магнитного поля и определяется произведением:

$$B = \mu \cdot B_0. \quad (1.3)$$

Значение  $\mu$  называется магнитной проницаемостью среды [37]. Для материалов парамагнетиков, таких как алюминий, платина и ряда других магнитная проницаемость  $\mu > 1$ , для диамагнетиков (медь, поваренная соль и др.)  $\mu < 1$ . Ферромагнетики обладают более сложной зависимостью вектора магнитной индукции от напряженности магнитного поля, и для них вводится понятие дифференциальной магнитной проницаемости:

$$\mu = \frac{dB}{dB_0}. \quad (1.4)$$

Величина магнитной проницаемости для ферромагнетиков существенно зависит от величины внешнего магнитного поля. Кроме того, для ферромагнетиков характерно наличие гистерезиса [30, 38]. Это явление заключается в зависимости магнитной индукции не только от величины внешнего магнитного поля, в данный момент времени, а так же от значения поля ранее. Другими словами  $\mu$  является неоднозначной функцией от внешнего магнитного поля. Большое значение величины магнитной проницаемости  $\mu$  для ферромагнетиков обусловлено наличием малых (обычно  $< 0,01$  мм) областей спонтанного намагничивания. Такие области носят название домены. В таких микроскопических областях, даже при отсутствии внешнего магнитного поля, все магнитные моменты атомов ориентированы одинаково. В случае повышения температуры, наступает момент, когда порядок расположения магнитных моментов атомов нарушается и доменная структура исчезает, а вместе с тем, пропадают и ферромагнитные свойства, т.е. ферромагнетик переходит в состояние парамагнетика. Такая температура, выше которой доменная структура не наблюдается, называется температурой Кюри или точкой Кюри.

Индукционный метод измерения температуры Кюри основан на измерении ЭДС индукции в катушке, сердечником которой является исследуемый образец. Катушка находится в переменном магнитном поле постоянной амплитуды. При

повышении температуры происходит уменьшение намагниченности и магнитный поток уменьшается, а при достижении температуры Кюри намагниченность резко падает, что отражается на измеряемой ЭДС индукции.

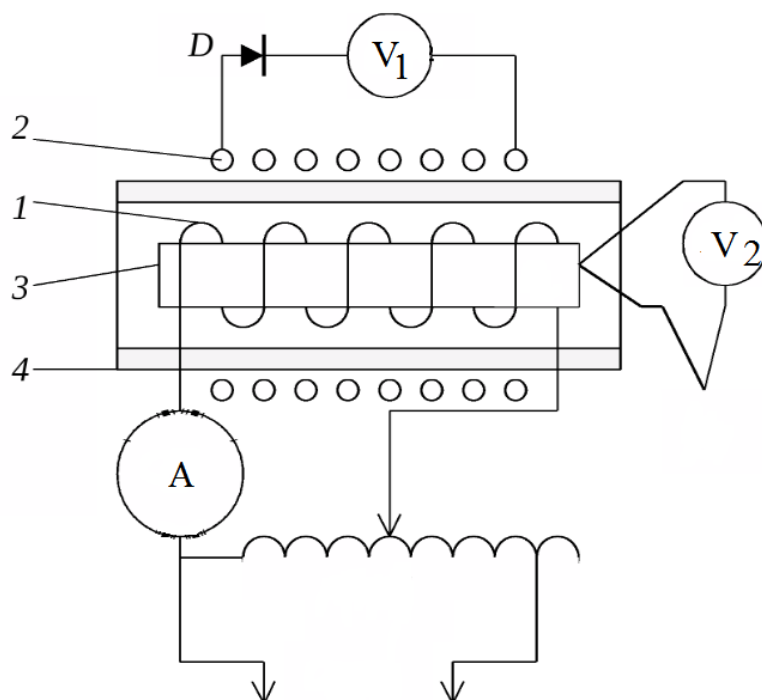


Рисунок 1.2 – схема установки для измерения температуры Кюри индуктивным методом

(1 – первичная обмотка/нагревательный элемент, 2 – вторичная обмотка, 3 – исследуемый магнитный материал, 4 – термоизоляционный материал)

На рисунке 1.2 изображена схема установки для проведения измерений точки Кюри. На образец накручивается электрическая спираль 1, которая является как намагничивающей обмоткой, так и нагревательным элементом. Образец с намотанной спиралью помещается в теплоизоляционный материал 4, вокруг которого намотана вторичная обмотка, замкнутая на вольтметр  $V_1$ . Таким образом, две обмотки представляют собой трансформатор с сердечником из исследуемого материала.

Переменный ток, протекающий по первичной обмотке, создает магнитный поток

$$\Phi_1 = L_1 I_1, \quad (1.5)$$

где  $L_1$ - индуктивность первой катушки, зависящая от числа витков на единицу длины  $n_1$ , объема катушки, а также от магнитной проницаемости исследуемого вещества. Индуктивность первичной катушки рассчитывается по формуле [38,39]:

$$L_1 = \mu_0 \mu n_1^2 V. \quad (1.6)$$

Магнитный поток, создаваемый первой катушкой, пронизывает вторичную обмотку и наводит ЭДС индукции равное:

$$\varepsilon_2 = - \frac{d\Phi}{dt} N_2 = L_1 N_2 \frac{dI_1}{dt}, \quad (1.7)$$

где  $N_2$  число витков во вторичной обмотке.

Измерение температуры происходит с помощью термопары, один конец которой присоединен к исследуемому веществу, а другой комнатной температуры.

При достижении температуры Кюри исследуемого материала, его магнитная проницаемость резко падает до единицы, при этом индуктивность первой катушки уменьшается, а вместе с ней падает и ЭДС измеряемая на вторичной обмотке.

### 1.2.2 Термогравиметрический метод

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. Термогравиметрическая (ТГ) кривая представляет собой зависимость изменения веса образца от времени или температуры. Принципиальная схема устройства для ТГ анализа приведена на рисунке 1.3 [40, 41].

Принцип работы термоанализатора заключается в следующем. Исследуемое магнитное вещество оказывает давление через корпус термопары на одно плечо весов. При создании магнитного поля, магнитный материал взаимодействует с ним, и система смещается из положения равновесия. При увеличении температуры образца, намагниченность уменьшается и, следовательно,



происходит уменьшение силы взаимодействия исследуемого вещества с магнитным полем.

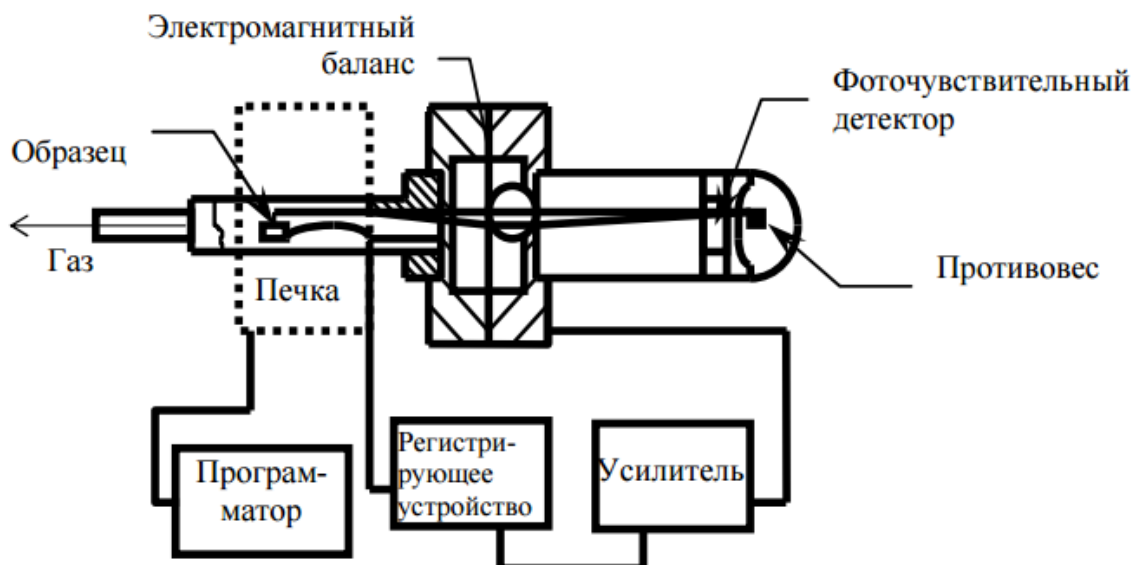


Рисунок 1.3 –Схема термогравиметрического анализатора

При температуре равной точке Кюри происходит резкое исчезновение намагниченности, и система весов смещается в положение равновесия. На современных дериватографах реализуется устройство описанное выше. Кроме того, они позволяют регистрировать не только изменение веса образца, а также скорость этого изменения, являющаяся первой производной термогравиметрической кривой (ДТГ). На кривой ДТГ при достижении температуры Кюри будет наблюдаться резкий пик, а в случае наличия более одной магнитной фазы в исследуемом материале, на кривой ДТГ наблюдаются пики, каждый из которых соответствует температурам Кюри магнитных фаз.

Большинство ТГ измерений проводятся либо в атмосфере воздуха или азота. Нагрев, как правило, начинается от комнатной температуры и до температур выше температуры Кюри на  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростями нагрева от 5 до  $50\text{ }^{\circ}/\text{мин}$  [41,42].

Для установления истинной температуры перехода термоанализаторы требуют проведения калибровки. Как правило, в качестве материалов для калибровки используют вещества, при нагревании которых наблюдаются фазовые переходы первого рода, то есть переход чистых веществ из одного агрегатного

состояния в другое. Есть ряд патентных изобретений по проведению калибровки термических анализаторов [43, 44].

Производители термоанализаторов указывают в сопутствующей технической литературе рекомендуемые вещества, по которым происходит калибровка.

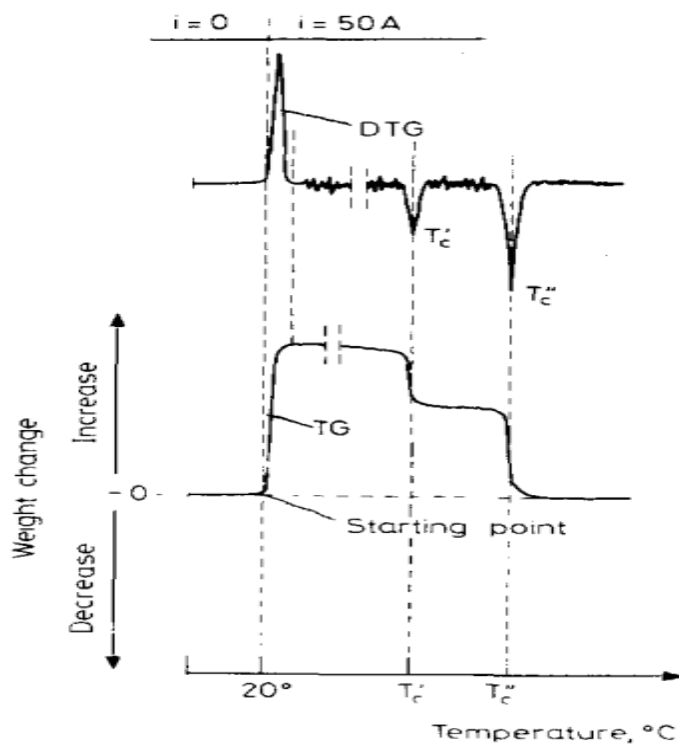


Рисунок 1.4 – Влияние магнитного поля на изменение массы магнитного образца

В 1958 году исследователи Nishiyama и Ishida представили свою работу, в которой исследовали температуру Кюри магнитных веществ посредством автоматической записи магнитных балансов. Вес образцов составлял от 0.1 до 0.5 г, запечатанные в кварцевые капсулы. В их работе, температура Кюри измерялась при достаточно высокой скорости нагрева  $\sim 100$  °/мин, воспроизводимость при этом составила  $\pm 10$  °C. Для детектирования температуры Кюри использовалось магнитное поле величины порядка 10-100 кА/м.

В качестве магнитной силы, действующей на магнитный образец, могут выступать не только магниты, а также обмотка в печи образующее магнитное поле. Такой эффект наблюдал Москалевич на термическом анализаторе

«Derivatograph» [45, 46]. В случае протекания тока в печи на кривых наблюдалось смещение, однако при достижении температуры равной или выше точку Кюри, магнитная сила, действующая на исследуемый образец, исчезала (рис.1.4). Из этого следует, что изменение веса, связанное с прекращением взаимодействия магнитного, исследуемого материала с внешним магнитным полем, дает пик на деривативной термогравиметрической кривой (ДТГ), который совпадает с точкой Кюри. Этот метод нашел свое распространение для определения температуры Кюри в металлах группы железа и ферритах.

### **1.3 Существующие методы оценки фазового состава ферритовых материалов**

Одной из основных характеристик определяющих механические, электрические и магнитные свойства ферритовых порошков является фазовый состав. На производстве уделяется огромное внимание фазовому контролю готов изделий.

Далее будут приведены наиболее распространённые методы по контролю фазового состава ферритов.

Одними из наиболее распространённых и универсальных методов фазового анализа поликристаллических ферритовых порошков является метод рентгеновского анализа. Этот метод достаточно хорошо описан в литературе.

При проведении рентгенофазового анализа сложных, многофазных материалов точность метода составляет порядка 5% от значений измеряемой величины [47, 48].

В литературе [49] приведена аппаратура, а также методы рентгенографии моно- и поликристаллических материалов, как в фотографическом, так и в дифракционном вариантах. Кроме того, освещены методы качественного и количественного фазового анализа минералов и представлены значения точности этих методов. Абсолютная погрешность методов обычно составляет 2-3%. Чувствительность рентгеновских методов обладает примерно таким же значением. Такими же значениями чувствительности обладают обычные

рентгеновские методы определения количественного фазового анализа. Но для ряда систем, применяя строго монохроматизированное ( $CuK_{\beta}$  или  $CuK_{\alpha}$ ) излучение, и, используя для питания фотоумножитель "ФЭУ-35", выпрямитель "BC-22" удастся выявить содержание фаз примесей не менее 0.03% [50].

Универсальность рентгеновских методов по количественному фазовому анализу объясняет их широкое использование для исследований фазовых равновесий, образующихся при синтезе различных видов ферритов [51, 52].

Однако, несмотря на все достоинства, данный метод требует наличия сложного и дорогого оборудования, высокой квалификации специалистов и порой не обладает необходимой чувствительностью, а также точностью при определении фаз в малом количестве ( $\sim 1-2\%$ ).

Одним из критериев характеризующих полноту реакции ферритобразования и, как следствие, однородность фазового состава порошка является наличие несвязанных окислов. Зачастую, после предварительного обжига несвязанные окислы в объеме ферритового порошка составляют значения (0.1-0.2)%, и для их определения используются методы химического фазового анализа. Принцип этих методов заключается в подборе растворителей, которые выборочно растворяют содержащиеся в ферритовом порошке непросинтезированные окислы [53]. Ошибка определения таких окислов иногда может достигать до 6%. Однако, для некоторых окислов невозможно найти растворитель, который не затрагивал бы другие фазы, в таком случае приходится учитывать количество переходящего в раствор феррита и вносить корректировки в конечный результат.

Необходимо отметить, что при применении метода, основанного на химическом растворении свободных окислов, следует понимать, что возможно неполное извлечение исходных оксидов в случаях, когда эти вещества не будут находиться на поверхности зерен порошка, из-за чего они могут быть изолированы от контакта с растворителем. Таким образом, на степень растворения свободного окисла будет влиять не только его фактическое содержание, но также пористость и размер частиц полученного ферритового порошка. Однако, при одинаковых технологических режимах получения порошков и при схожих значениях удельной

поверхности, количество окислов обнаруженных методами химического фазового анализа оказывается пропорциональным их содержанию в феррите. Это позволяет анализировать правильность выбранных технологических режимов, таких как температура и продолжительность предварительного обжига, достаточность смешивания при первичном помоле, а также дает возможность оценивать активность исходных окислов [54].

Как правило, ферритовые порошки обладают явно выраженными магнитными свойствами, обусловленные наличием достаточного количества фаз со структурой шпинели или граната. Содержание таких магнитных фаз будет прямо пропорционально удельной намагниченности порошка, однако это условие соблюдается лишь в том случае, если в материале присутствует лишь одна магнитная фаза.

Наиболее простым методом измерения удельной намагниченности насыщения является индукционный метод Фонера. Метод основан на измерении значения индуцированной ЭДС в катушках, сердечниками которых являются полюса постоянного магнита. Величина ЭДС пропорциональна концентрации магнитной фазы в исследуемом материале, который с заданной скоростью извлекается магнитным полем, создаваемого постоянным магнитом. Относительная ошибка этого метода составляет ~3%.

Метод Фонера требует эталонирования, кроме того, для корректного описания результатов определения удельной намагниченности насыщения необходима уверенность, что в исследуемом материале находится лишь одна магнитная фаза.

Несмотря на недостатки и ограничения, магнитные методы фазового контроля обладают экспрессностью, достаточной точностью и могут применяться как в вопросах изучения процессов взаимодействия окислов с дальнейшим образованием магнитных фаз, так и для фазового контроля ферритовых порошков, в том числе и в качестве заводского контроля.

В отечественных работах одной из первых была публикация 1967 года, в которой на примере порошка кальций-висмут-ванадиевого феррограната было

определено содержание магнитной фазы, основываясь на удельной намагниченности насыщения [55].

Описание методик измерений и приборов дано в зарубежных публикациях 1970-1971 гг. [56].

В литературном источнике [57] была показана возможность определения количественного содержания фазы феррита никеля, через измерение намагниченности насыщения порошка. Приведены сравнения полученных данных с данными полученными рентгеновским методом и показано их удовлетворительное совпадение.

В работе [58] метод измерения удельной намагниченности насыщения был использован для количественного определения магнитных фаз в системах  $Na_2O-Li_2O-Fe_2O_3$ ,  $BaO-Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3 - MgO-Al_2O_3 -MnO$ . Приведены сравнения с результатами химического и рентгеновского фазовых анализов.

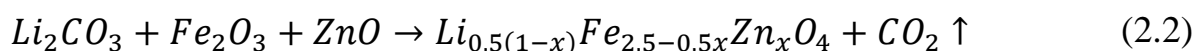
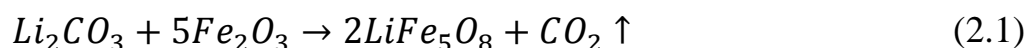
В случаях, когда применение методов количественного рентгеноструктурного, химического или магнитного фазового анализа ферритовых порошков затруднено (как, например, при анализе некоторых фаз в системе магний-марганцевых ферритов), может быть использован метод ядерного гамма-резонанса [59, 60] . Метод позволяет проводить фазовый анализ с точностью определения содержания фаз не менее 2 %. Однако широкое использование этого метода требует специфических условий работы с радиоактивными изотопами, а так же наличие сложной аппаратуры и высокой квалификации работающего с ним персонала.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ

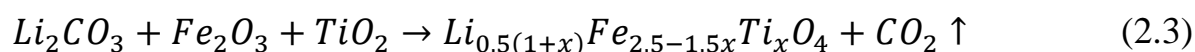
### 2.1 Приготовление экспериментальных образцов

Для синтеза литиевого и литий-замещенных ферритов в качестве исходных компонентов использовались оксид железа  $Fe_2O_3$  марки ЧДА, карбоната лития  $Li_2CO_3$ , оксиды цинка  $ZnO$  и титана  $TiO_2$  марки ХЧ.

Взвешивание исходных порошков происходило после 3 часового просушивания в лабораторных печах при температуре 200 °С. Весовое соотношение порошков для получения каждого феррита рассчитывалось по следующим уравнениям:



$$(X_{Zn} = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6)$$



$$(X_{Ti} = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6)$$

Порошки карбоната лития, оксидов железа, цинка и титана взвешивались на аналитических весах с точностью  $\pm 0,1$  мг. Предварительно просушенные компоненты смешивались в агатовой ступке с многократным протираем шихты через металлическое сито с размером ячейки 80 мкм, что позволяет получить шихту однородную по своему составу.

Формование образцов осуществлялась при комнатной температуре холодным односторонним прессованием на гидравлическом прессе марки ПГр при постоянном давлении 200 МПа и выдержкой под нагрузкой в течение 3 минут. Спрессованные образцы имели вид таблеток с геометрическими размерами: диаметр - 15 мм, толщина - 2 мм.

Синтез образцов проводился в лабораторной печи сопротивления типа МПЛ-6 «ХимЛабо» в воздушной атмосфере при разных температурно-временных режимах с целью получения ферритовых образцов различной степени гомогенности по фазовому составу. Режимы нагрева, выдержки и охлаждения

задавались с помощью программируемого микроконтроллера «Варта ТП-403». Данная установка позволяет проводить высокотемпературную обработку материалов, а встроенный микропроцессор дает возможность программировать режимы термообработки, а также позволяет обеспечивать визуальную индикацию и высокую точность поддержания температуры. Схематическое изображение печи сопротивления показано на рисунке 2.1.

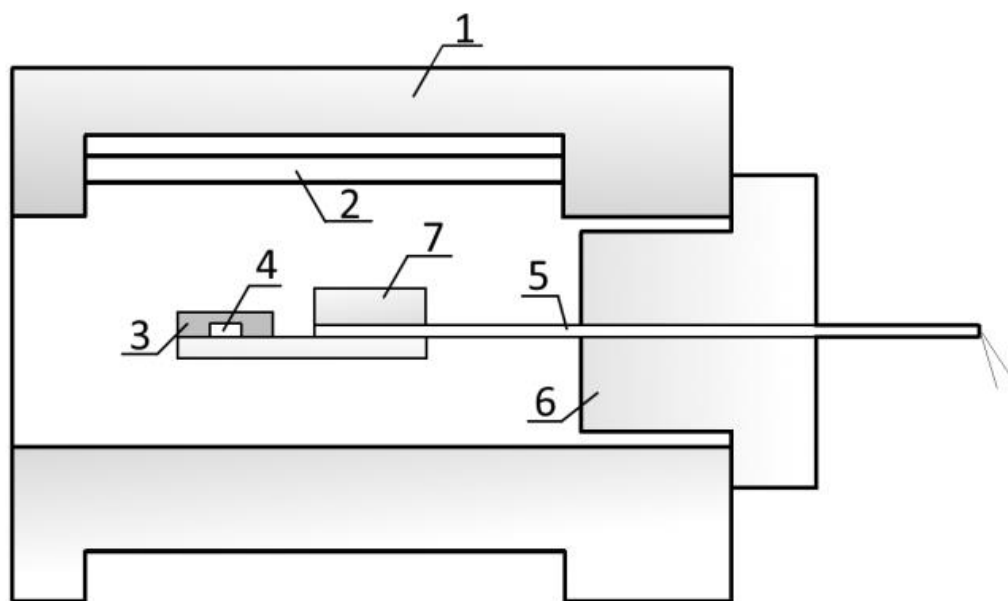


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение печи сопротивления

1 – корпус печи с тепловыми экранами из шамота; 2 – силитовый нагреватель; 3 – образец; 4 – спай термопары; 5 – керамическая трубка термопары; 6 – заглушка; 7 – держатель образца

Температура образцов измерялась при помощи платина – платинородиевой термопары, помещенной в геометрический центр контрольного образца, вблизи которого располагались обрабатываемые материалы. Точность поддержания заданной температуры составляла  $\pm 1$  °С.

## 2.2 Методика рентгенофазового анализа

Метод рентгенофазового анализа является основным методом определения фазового состава порошковых и твердых образцов.

Метод основан на явлении дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке исследуемого образца. Для получения дифрактограммы



от кристаллического порошка проводят измерение интенсивностей рассеянного излучения в зависимости от угла  $2\theta$  между образцом и первичным пучком.

Поскольку длина волны и углы отражения из эксперимента известны, то по формуле Вульфа-Брегга можно рассчитать межплоскостные расстояния ( $d_{hkl}$ ):

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (2.4)$$

где  $d_{hkl}$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи;  $\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция;  $n$  – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);  $\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на исследуемый материал. Проанализировав данные, можно определить значения индексов  $hkl$  для каждого отражения и параметры элементарной ячейки.

Для каждого вещества при заданной длине волны набор интенсивностей отражений соответствующих им межплоскостных расстояний оказывается характеристичным, что позволяет провести идентификацию фаз в образце (качественный анализ). 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 изоморфном замещении атомов в кристаллическом веществе интенсивность линий может и не измениться (в случае близких порядковых номеров замещаемых атомов), но параметры ячейки и межплоскостные расстояния обязательно изменятся.

Параметр элементарной ячейки ( $a$ ) для кубической сингонии рассчитывается из формулы:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.5)$$

Для количественного фазового анализа очень важно правильно определить интенсивности отражений, поскольку интенсивность линий прямо пропорциональна массовой доле вещества в смеси.

К сильному изменению интенсивностей отражений с определенными индексами  $hkl$  может привести наличие текстуры (преимущественной ориентации кристаллов в поликристаллическом образце). Для уточнения значения интенсивностей эксперимент стараются повторить, а для устранения эффекта текстуры к исследуемому образцу подмешивают вещество с зернами изотропной формы.

Часто падение интенсивности линий на дифрактограммах сопровождается их уширением. Изменение (уширение) дифракционных пиков возникает в основном из-за трех факторов: инструментальные эффекты, размер кристаллитов и деформация решетки.

Получение рентгенограмм для экспериментальных образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с  $Cu\ k_{\alpha}$ -излучением. В качестве детектора выступает полупроводниковый кремний-литиевый кристалл, установленный на пятиступенчатую пирамиду, состоящую из элементов Пельтье. При сканировании предметный столик остается неподвижным, что соответствует вертикальной геометрии Брегга-Брентанно.

В настоящей работе количественный фазовый анализ проводился методом полнопрофильного анализа на основе программного комплекса POWDER CELL 2.5. Для этой цели использовался дифрактометр ARL X'TRA (рис 2.2) (Швейцария) в качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ( $\lambda(Cu\ k_{\alpha 1}) = 1.541 \text{ \AA}$ ,  $\lambda(Cu\ k_{\alpha 2}) = 1.544 \text{ \AA}$ ) максимальной мощностью 2200 Вт, в качестве приемника не упруго рассеянного излучения выступает полупроводниковый энергодисперсионный детектор с охладителем Пельтье (детектором Пельтье) разрешением 250 эВ. Данный прибор работает по геометрии «на отражение» в варианте  $\theta - \theta$ , т.е. и трубка, и детектор движутся симметрично относительно неподвижного образца. Оптическая схема дифрактометра приведена на рисунке 2.3. При использовании такой геометрии предметный столик при сканировании остается неподвижным и находится в горизонтальном положении, что позволяет анализировать непрессованные порошки или жидкости.



Рисунок 2.2 – Вид дифрактометра ARL X'TRA

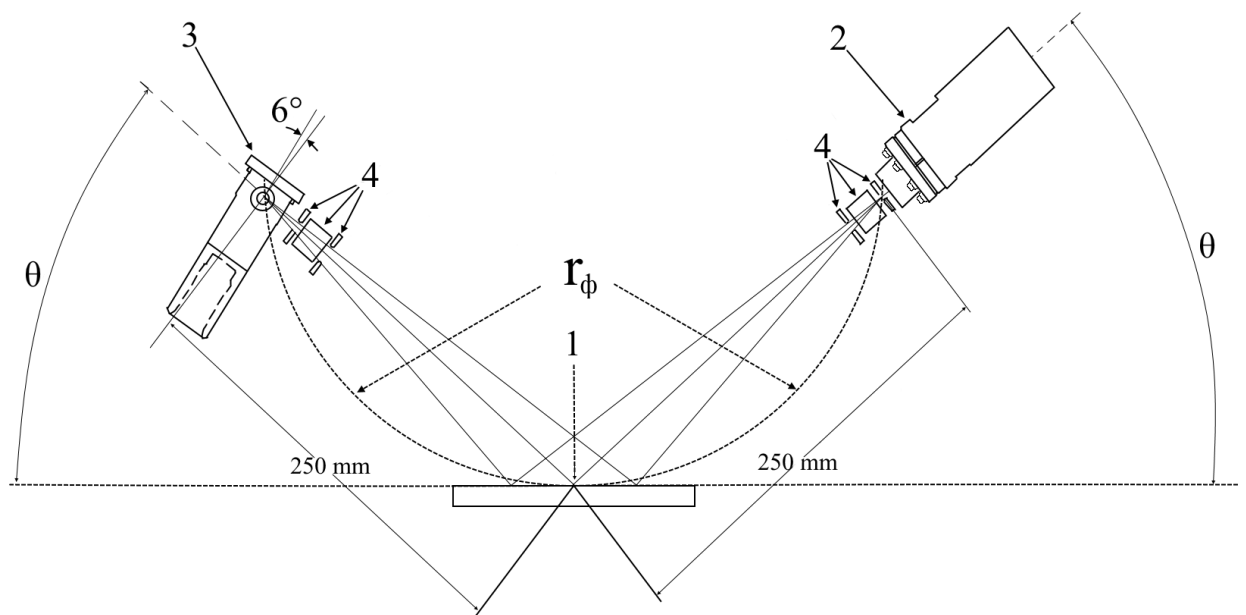


Рисунок 2.3 – Оптическая схема дифрактометра ARL X'TRA

1 – образец; 2 – детектор; 3 – рентгеновская трубка; 4 – щели, ограничивающие размер пучка в горизонтальном и вертикальном положении;

$r_{\phi}$  – радиус окружности фокусировки

Данный прибор имеет высокий уровень КПД (регистрирует почти 100% рентгеновского излучения), повышенную скорость счета (до 50000 имп/сек), низкий внутренний фон (ниже 0.1 имп/сек). Измерения дифрактограмм

осуществлялись на  $\text{Cu } k_{\alpha}$  излучении в диапазоне  $2\theta = (10 - 140)^{\circ}$  при скорости сканирования  $0.02^{\circ}/\text{с}$ .

Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Для анализа фазового состава синтезированных образцов в программу полнопрофильного анализа был заложен дискретный набор фаз литиевых ферритов с  $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ . Данный набор фаз представляет собой квазинепрерывное распределение ферритовых фаз, которые могли образоваться в порошковой смеси во время синтеза, попадающих в зону зондирования рентгеновского луча. При необходимости, дискретное распределение расширялось за счет включения фаз частиц исходных компонентов. После завершения подгонки расчетной и экспериментальной дифрактограмм определялась концентрация фаз и параметры их кристаллических решеток. Затем, используя зависимости параметров решетки литий-цинковых и литий-титановых ферритов от значения  $x$ , уточнялись содержание легирующего элемента в заложенных в расчет шпинельных фазах. Уточнённые значения  $x$  фактически являются средневзвешенными величинами, которые характеризуют распределение шпинельных фаз в синтезированных смесях.

На рисунках 2.4-2.6 приведены дифрактограммы для чистого литиевого (рис. 2.4), литий-цинкового (рис. 2.5) и литий-титанового (рис. 2.6) ферритов. Литиевый феррит характеризуется наличием упорядоченной шпинельной фазы, поскольку отмеченные отражения при  $2\theta \approx 15^{\circ}, 23^{\circ}$  и  $26^{\circ}$  соответствуют упорядоченному  $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , при котором существует процесс 1:3 атомного упорядочения. При таком упорядочении три иона  $\text{Fe}^{+3}$  и один ион  $\text{Li}^{+}$  располагаются в октаэдрических положениях вдоль кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$ . При этом катионное распределение ионов  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Li}^{+}$  между тетраэдрической (A) и октаэдрической (B) подрешетками имеет следующий вид:  $\text{Fe}^{+3}[\text{Li}_{0.5}\text{Fe}^{+3}_{1.5}]\text{O}_4$ .

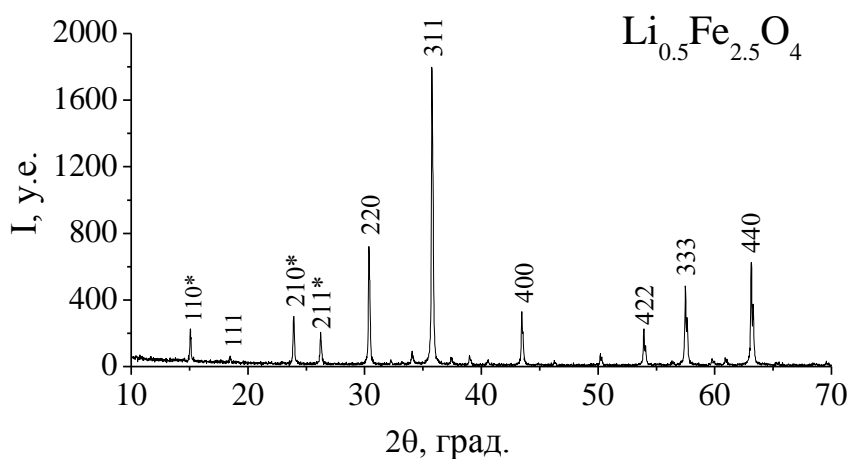


Рисунок 2.4 – Дифрактограмма литиевого феррита

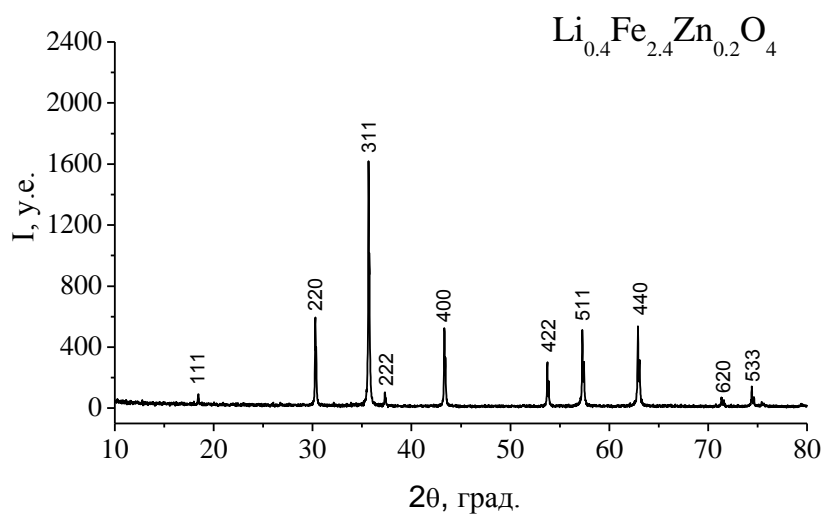


Рисунок 2.5 – Дифрактограмма литий-цинкового феррита

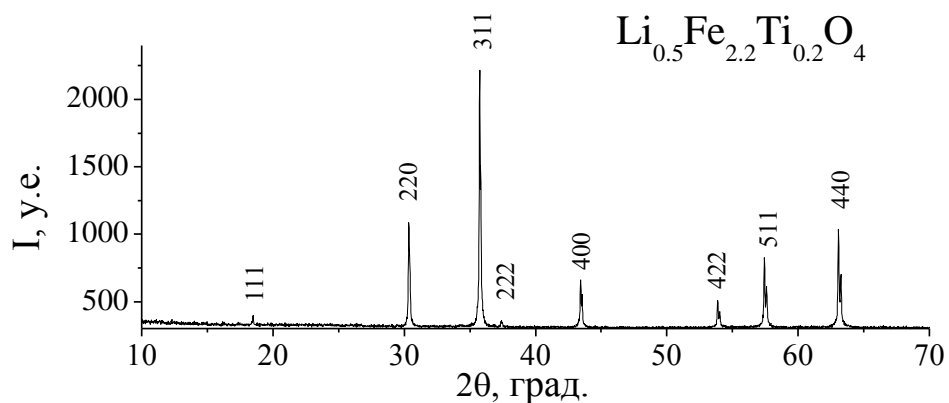


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма литий-титанового феррита

Известно, что структуру шпинели помимо литиевых ферритов имеют магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), которые являются модификациями оксида железа. Возможность того, что в составе смесей после синтеза в виде

твёрдых растворов присутствуют кубические модификации оксида железа, нужно проверять определением параметра решётки шпинельной фазы. Параметр решетки ферритов составляет 8.33 Å для чистого литиевого феррита, 8.363 Å – для литий-цинкового с химической формулой  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$  и 8.335 Å – для литий-титанового с химической формулой  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ .

### 2.3 Методика термического анализа

Термогравиметрический анализ (ТГ) — это метод исследования, в основу которого положено измерение массы исследуемого вещества при изменении его температуры. Установка для ТГ анализа состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов); приборов, регистрирующих температуру (термопары); программного регулятора температуры и нагревательного элемента.

Исследования ТГ могут проводиться в двух режимах изотермический и динамический. В результате этих исследований получают кривые зависимости изменения массы исследуемого материала от времени, в случае изотермического исследования, либо от температуры, при динамической работе анализатора.

В настоящей работе для проведения термического анализа использовался термический анализатор *STA 449C Jupiter* (фирма *Netzsch*, Германия) (рис. 2.7) с чувствительностью весов 0.1 мкг. На рисунке 2.8 показана весовая часть анализатора.



Рисунок 2.7 – Термический анализатор STA 449C Jupiter, сопряженный с масс-спектрометром

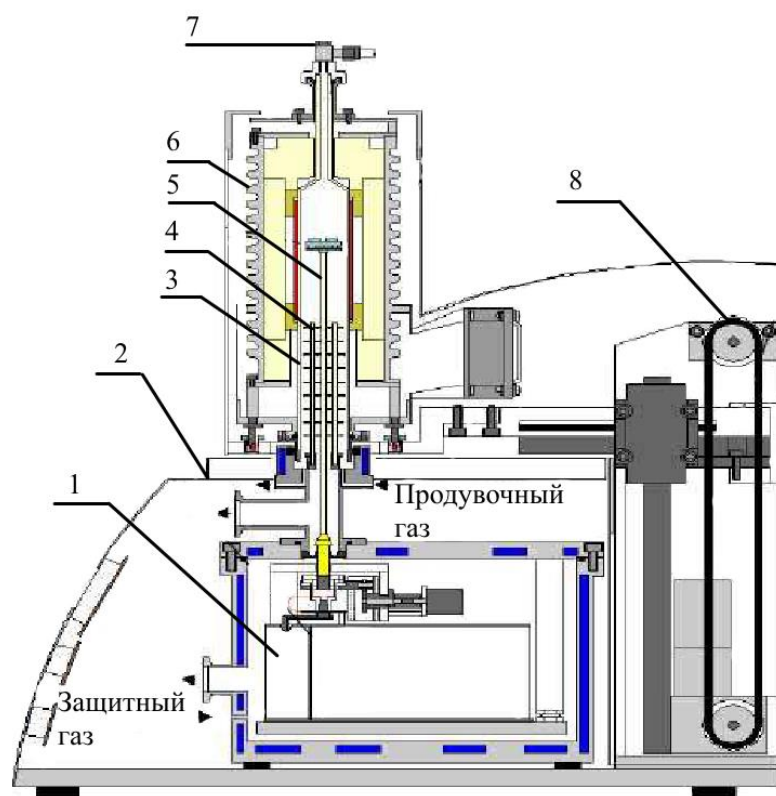


Рисунок 2.8 – Схема весовой части термического анализатора *STA 449C*

1 – термовесы; 2 – корпус анализатора; 3 – защитная трубка; 4 – радиационный экран; 5 – прободержатель; 6 – печь; 7 – отверстие для вывода газа; 8 – подъемное устройство

Анализатор позволяет варьировать значения температуры от комнатной до 1500 °С. Возможные скорости нагрева (0.01÷50) К/мин. При исследовании использовались тигли из  $Al_2O_3$  объемом 0.085 мл. В конструкцию тигля входит крышка, имеющая небольшое отверстие, позволяющее газообразным веществам, высвобождающимся под действием температуры, покидать объем тигля, а также позволяет исследуемому материалу взаимодействовать с окружающей атмосферой.

Измерения образцов проводилось в режиме линейного нагрева со скоростью 20–50 °С/мин до температуры 800 °С в воздушной атмосфере.

#### **2.4 Методика термогравиметрического анализа в магнитном поле**

Термомагнитометрический (ТМ) анализ исследуемых образцов, который представляет собой термогравиметрический анализ в магнитном поле, позволяет контролировать магнитное состояние образцов.

Как известно, когда ферро- или ферромагнитный материал нагревается в магнитном поле при термогравиметрических измерениях, на кривой ТГ наблюдается изменение массы образца (увеличение или уменьшение массы в зависимости от направление градиента магнитного поля) в области магнитофазового перехода, определяющего температуру перехода от магнитного состояния к парамагнитному состоянию материала. Таким образом, можно определить температуру Кюри образца с достаточно высокой точностью с помощью производной кривой ТГ (ДТГ).

Информация по измерению температуры Кюри для серии материалов, может быть использована для идентификации неизвестных образцов или материалов с известной температурой Кюри и может использоваться для калибровки температуры в образце. Обычно качественный анализ связан с относительно простым и быстрым измерением и его способностью, как будет показано ниже, различать различные замещенные ферриты, чьи рентгенограммы могут быть очень похожими. Возможности термомагнитометрического метода показаны в работах, посвященных металлам и ферромагнитным металлическим стеклам.

В настоящей работе ТМ анализ осуществлялся с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter, представленный на рисунке 2.8. Два постоянных магнита, создающие внутри измерительной ячейки магнитное поле  $\sim 5$  Э, были закреплены с внешней стороны печи термического анализатора. ТМ измерения осуществлялись в режиме нагрева с максимально возможной для данного прибора скоростью 50 °С/мин. Схематично расположение магнитов показано на рисунке 2.9.



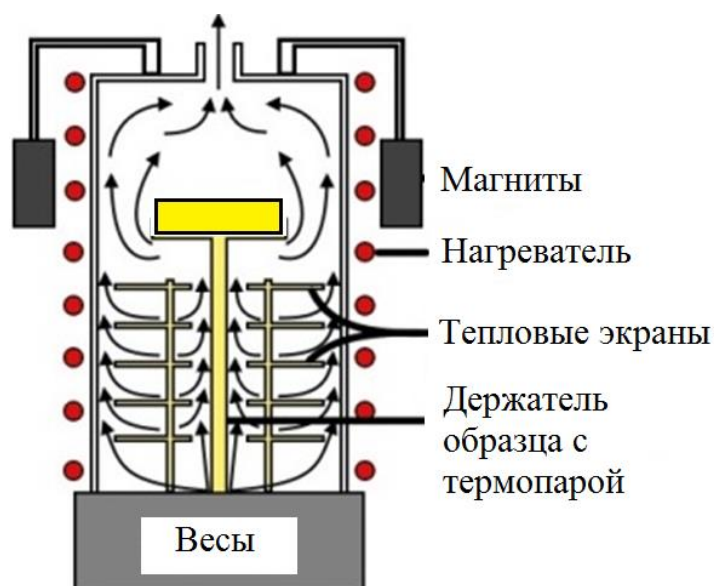


Рисунок 2.9 – Схема термомагнитометрических измерений

Типичное поведение кривой ТГ и её производной ДТГ при нагревании образца на основе феррита в термическом анализаторе показано на рисунке 2.10. Ясно, что если никакие химические реакции, влияющие на изменение массы ферритового образца, не происходят в определенном температурном диапазоне, то кривая ТГ остается неизменной без магнитного поля (рис. 2.10, пунктирная кривая ТГ).

При наложении магнитного поля на ТГ кривой будет наблюдаться изменение веса при температуре перехода ферромагнетик-парамагнетик (точка Кюри) для ферритовой фазы, присутствующей в образце (рис. 2.10, сплошная ТГ(М) кривая). Кривая ДТГ(М) как производная кривой ТГ(М) в магнитном поле позволяет более точно определить температуру Кюри этого перехода и, следовательно, характеризовать ферритовую фазу в образце. Более того, число пиков на кривой ДТГ соответствует числу ферритовых фаз, доминирующих в образце.

На рисунке 2.11 приведена термограмма для монокристаллического литиевого феррита  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Действительно при термических измерениях в магнитном поле в районе температуры Кюри наблюдается скачкообразное

изменение веса образца, обусловленное прекращением магнитного взаимодействия между литиевым ферритом и приложенным полем.

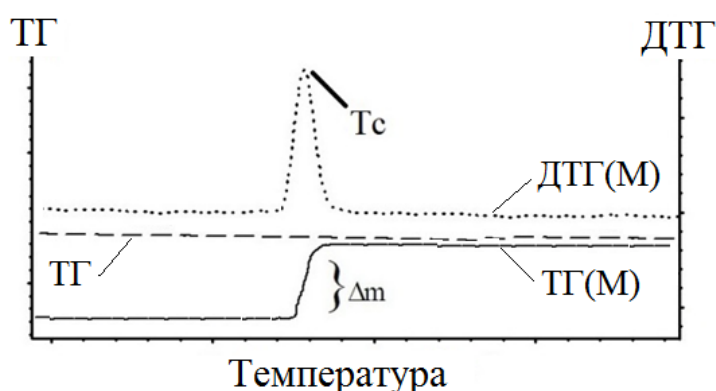


Рисунок 2.10 – Типичные ТГ/ДТГ кривые для магнитного образца в магнитном поле (ТГ(М) и ДТГ(М) кривые) и без магнитного поля (ТГ кривая)

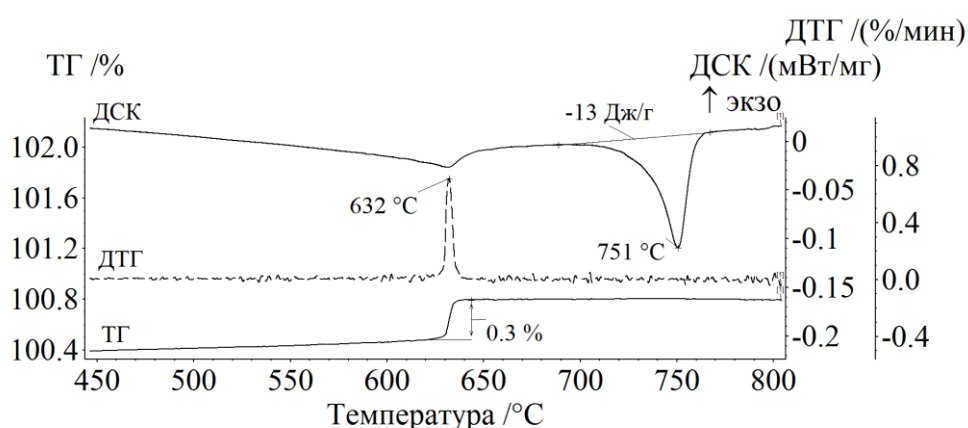


Рисунок 2.11 – ТГ(М)/ДТГ(М)/ДСК кривые для монокристаллического литиевого феррита

Пик ДТГ кривой при  $\sim 632$  °С соответствует магнитному фазовому переходу (ферромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик) и является температурой Кюри литиевого феррита  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . При этой температуре на кривой ДСК присутствует слабый эндотермический пик, обусловленный магнитокалорическим эффектом. Пик ДСК, наблюдаемый на рисунке 2.11 при  $\sim 751$  °С соответствует фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  в  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

## 2.5 Методика измерения намагниченности насыщения

Полевые кривые намагниченности насыщения ферритовых образцов, изготовленных в форме параллелепипеда размером 2x3x12 мм, регистрировались

с помощью магнитометра Н-04, который имеет следующие характеристики: диапазон намагничивающего поля 0.05–6 Т; длительность импульса – 18 мс; частота дискретизации – до 200 кГц; чувствительность по уровню сигнала – 6.25 мкВ.

Возможности магнитометра Н-04 позволяют одновременно регистрировать временные зависимости напряженности импульсного магнитного поля и магнитной восприимчивости исследуемого магнитного образца, размещенного внутри индукционного датчика, который находится внутри соленоида в области максимально однородного поля.

При изменении поля снимаемый с датчика сигнал пропорционален магнитной восприимчивости исследуемого образца в данном поле  $\chi = dM/dH$ . Программное обеспечение комплекса позволяет вычислить полевою зависимость намагниченности при помощи численного интегрирования полевой зависимости восприимчивости.

Для калибровки прибора по намагниченности использовался эталонный образец с известной намагниченностью, желательной близкой к намагниченности исследуемых образцов. Для этого был найден нормирующий коэффициент шкалы намагниченности по формуле:

$$K_M = \frac{E_{\text{э}}}{M_{\text{э}} \cdot \rho_{\text{э}} \cdot m_{\text{э}}}, \quad (2.6)$$

где  $E$  – величина сигнала намагниченности в единицах АЦП,  $M_{\text{э}}$  – удельная намагниченность никеля (57.5 Гс·см<sup>3</sup>/г),  $\rho_{\text{э}}$  – плотность никеля (8.897 г/см<sup>3</sup>);  $m_{\text{э}}$  – масса эталона в граммах.

Далее величину намагниченности насыщения исследуемого образца рассчитывают с помощью выражения:

$$M_S = E_{\text{ф}} \cdot K_M \cdot \frac{\rho_{\text{э}}}{\rho_{\text{ф}}} \cdot \frac{m_{\text{э}}}{m_{\text{ф}}}, \quad (2.7)$$

где  $E_{\text{ф}}$ ,  $\rho_{\text{ф}}$ ,  $m_{\text{ф}}$  – величина сигнала намагниченности, плотность и масса исследуемого образца.

## 2.6 Выводы к Главе 2

При рентгенофазовом анализе синтезированных ферритовых образцов неомогенного фазового состава могут возникнуть трудности при расшифровке рентгенограмм, так как при наличии в одном образце нескольких промежуточных шпинельных фаз типа  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  для литий-цинкового и  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  для литий-титанового ферритов, имеющих одинаковый тип и близкое значение параметра решетки, при снятии рентгенограмм с литий-замещенных ферритов отражения от плоскостей таких фаз могут сливаться в единые рефлексy, которые корректно разложить (при отсутствии признаков расщепления) практически невозможно.

1. Для анализа магнитно-фазовых превращений при синтезе литий-замещенных ферритов полезную информацию можно получить из метода термомагнитометрии, который представляет собой метод термогравиметрического анализа с приложенным на образцы магнитным полем.

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

### ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ФЕРРИТАХ

В настоящей главе приводятся результаты исследования фазового состава и магнитных фазовых переходов в литий замещенных феррошпинелях состава  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ , полученных при различных технологических температурно-временных режимах. Для этого был использован метод рентгенофазового и термогравиметрического анализа с приложенным магнитным полем, методика измерения которых представлена во второй главе. По результатам данных исследований были получены образцы литий замещенных ферритов однофазного состава, которые при дальнейшей работе использовались как контрольные образцы.

Также в пособии приведены результаты исследования чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитных фазовых включений в порошковых системах, содержащие слабомагнитные или немагнитных фазы. Получены закономерности изменения магнитофазовых переходов в ферритах с различной намагниченностью насыщения.

Рассмотрена возможность применения термомагнитометрического метода для определения фазового состава ферритовых образцов различной композиции.

Для корректной разработки методики определения фазового состава сложных магнитных материалов результаты термомагнитометрических измерений сопоставляются с данными полученными рентгенофазовым анализом.

#### **3.1 Исследование закономерностей изменения фазового состава и магнитных фазовых переходов в ферритах, полученных при различных технологических режимах**

При получении магнитных материалов сложного химического состава используются различные технологические операции, необходимые для повышения однородности химического и фазового состава и воспроизводимости физических и химических свойств. К числу наиболее простых и технологичных подходов, применяемых для увеличения степени однородности фазового состава, является метод промежуточных помолов и перемешиваний, включаемый в

технологический процесс на этапе синтеза. В пособии этот метод применялся для получения литий замещенных ферритов состава  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  с различной степенью фазовой гомогенности. Данные, полученные термическим анализом, сравнивались с данными, полученными рентгенофазовым методом.

### 3.1.1 Анализ литий-цинковых ферритов

Литий цинковые ферриты состава  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  синтезировались с содержанием цинка  $x_{\text{Zn}}=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ . Синтез образцов проводился обычным термическим обжигом в печи сопротивления в течение 360 минут при температуре  $800^\circ\text{C}$ . В процессе получения литий замещенных ферритовых материалов использовалось два режима обжига: непрерывный при  $t=360$  мин, который не включал промежуточные операции, и дискретный. В дискретный режим синтезирования включались промежуточные операции помола и перемешивания через каждые 120 минут синтеза, при этом общее время синтеза не превышало 360 минут ( $t=120+120+120$  мин). Помол осуществлялся путем измельчения образцов в агатовой ступке с применением процедуры многократного просеивания порошка через металлическую сетку. После каждого помола образцы были заново скомпактированы в прессовки без добавления связующего материала. Прессование образцов в форме цилиндров с геометрическими размерами  $15 \times 2$  мм производилось на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа.

#### 3.1.1.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился согласно методике описанной во второй главе пособия. Для всех образцов, синтезированных при разных режимах, на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, принадлежащие шпинельной фазе (рис. 3.1).

Анализируя полученные рентгенограммы можно увидеть, что включение в технологический процесс промежуточных операций помола приводят к уменьшению полуширины пиков, а так же к существенному увеличению интенсивности отраженных рефлексов. Изменение углов рефлексов для литий-

цинковых ферритов с расчетным содержанием цинка  $x_{Zn}=0.1$  и  $x_{Zn}=0.6$  составляет  $\sim 0.259^\circ$ , которое оказывается очень близко к ширине пиков, полученных при малых температурно-временных режимах, что существенно осложняет качественную расшифровку рентгенограмм.

На всех рентгенограммах, полученных на образцах, обжиг которых проходил при малом времени (120 мин) или при большем времени (360 мин) при отсутствии промежуточных этапов помола и перемешивания, наблюдаются сверхструктурные рефлексы на  $15^\circ$ ,  $23.8^\circ$  и  $26.1^\circ$ . По наличию рефлексов на этих углах возможно выявление в составе материала фаз чистого литиевого феррита. Интенсивность сверхструктурных рефлексов значительно уменьшается с увеличением количества вводимого в шихту цинка, а также полностью устраняется начиная с  $t=120+120$  мин.

На рисунке 3.2 показаны гистограммы отражающие фазовый состав для каждого из составов литий-цинкового феррита полученный при расшифровки рентгенограмм. Штрих-пунктирной линией показано значение содержания цинка вводимое в исходную смесь на этапе приготовления шихты.

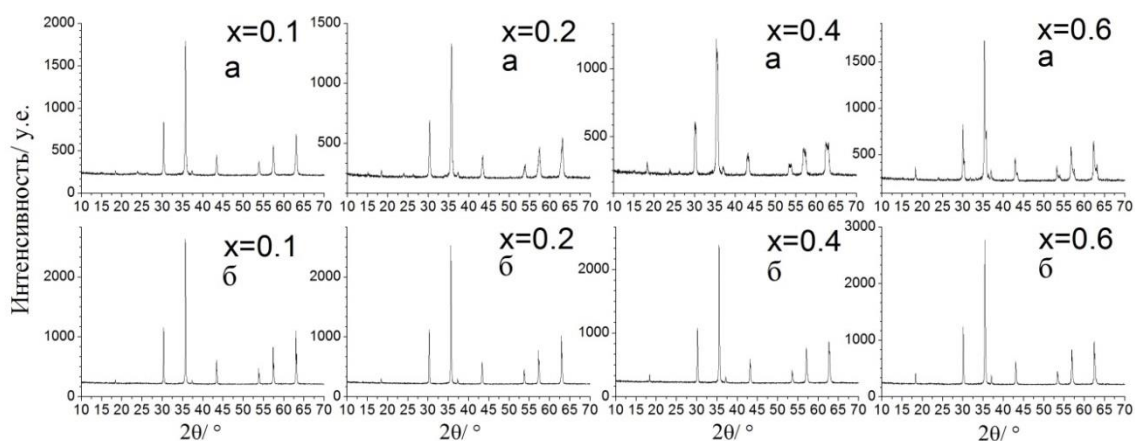


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы литий-цинковых ферритов, синтезированных при  $800^\circ\text{C}$  в течение 120 мин (а) и 120+120+120 мин (б)

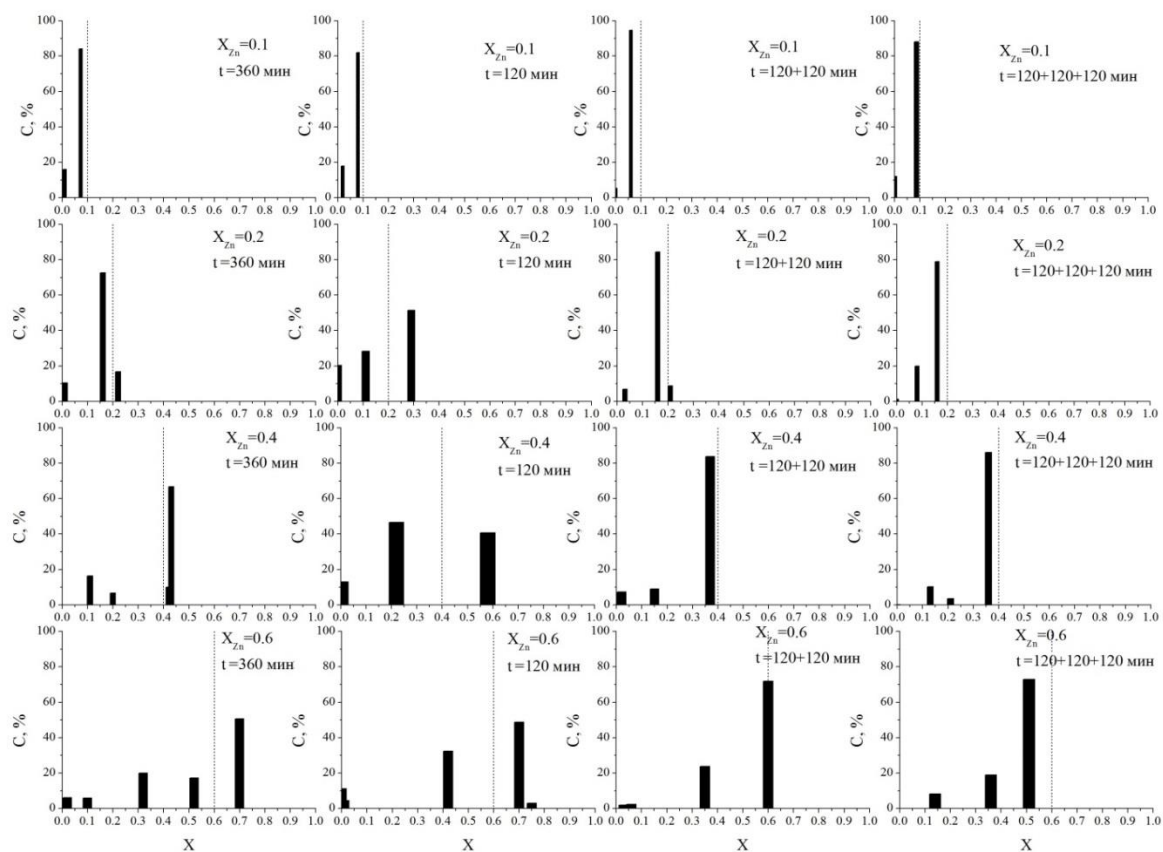


Рисунок 3.2 – Гистограммы литий-цинковых ферритов с содержанием цинка  $X_{Zn}=0.1\div 0.6$ , полученных при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  при разном времени синтеза

Из рисунка 3.2 видно, что увеличение содержания цинка приводит к увеличению числа промежуточных фаз, что негативно сказывается на фазовой гомогенности продукта.

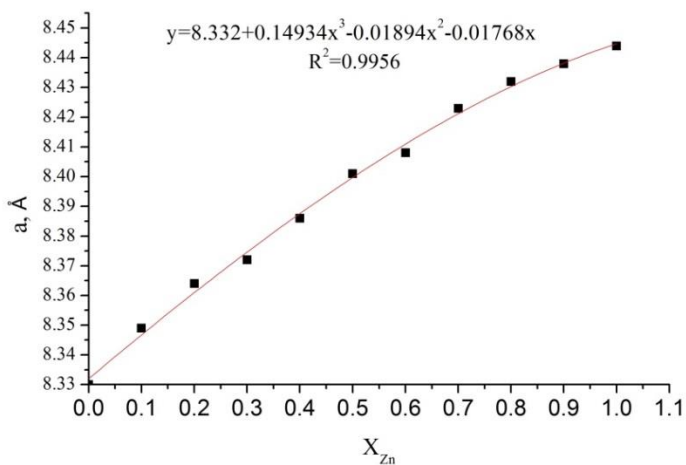


Рисунок 3.3 – Аппроксимирующая кубическая кривая и ее уравнение для цинк содержащих литий-замещенных ферритов



Необходимо отметить, что представленные расчетные значения фазового состава, используемые для построения гистограммы, получены путем подставления рассчитанного в программе Powder Cell параметра решетки в уравнение, полученное аппроксимацией карточных значений параметра решетки литий-цинковых феррошпинелей кубическим полиномом (рис. 3.3). Значения между двумя близкими параметрами решетки литий-замещенных феррошпинелей очень мало, что затрудняет качественную оценку фазового состава.

### 3.1.1.2 Термический анализ

После проведения синтеза, исследуемые образцы помещались в термоанализатор для измерения ТГ/ДТГ зависимостей. Термический анализ проводился в режиме линейного нагрева и охлаждения со скоростью 20 °С/мин. На измерительную ячейку с внешней стороны накладывались постоянные магниты, создающие магнитное поле ~5 Э. На рисунках 3.4–3.7 приведены ТГ/ДТГ зависимости, полученные при нагреве синтезированных литий-цинковых ферритов с содержанием цинка  $x_{Zn} = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ . Ввиду того, что термические исследования проводились сразу после синтеза, на кривых ТГ отсутствуют участки потери веса, обусловленные протеканием реакции синтеза. Однако, на данных кривых наблюдаются весовые скачки, вызванные магнитными фазовыми переходами «ферромагнетик-парамагнетик» в исследуемых образцах.

На рисунке 3.4 представлены ТГ/ДТГ кривые, полученные при нагреве литий-замещенного феррита с  $x_{Zn} = 0.1$ . На ТГ кривых (рис.3.2 а, б) отчетливо видно два весовых скачка, вызванные магнитными фазовыми переходами, один из которых соответствует литий-замещенным феррошпинелям и лежит в диапазоне температур 500–600 °С, а второй принадлежит чистому литиевому ферриту, температура Кюри которого равна ~ 630 °С.

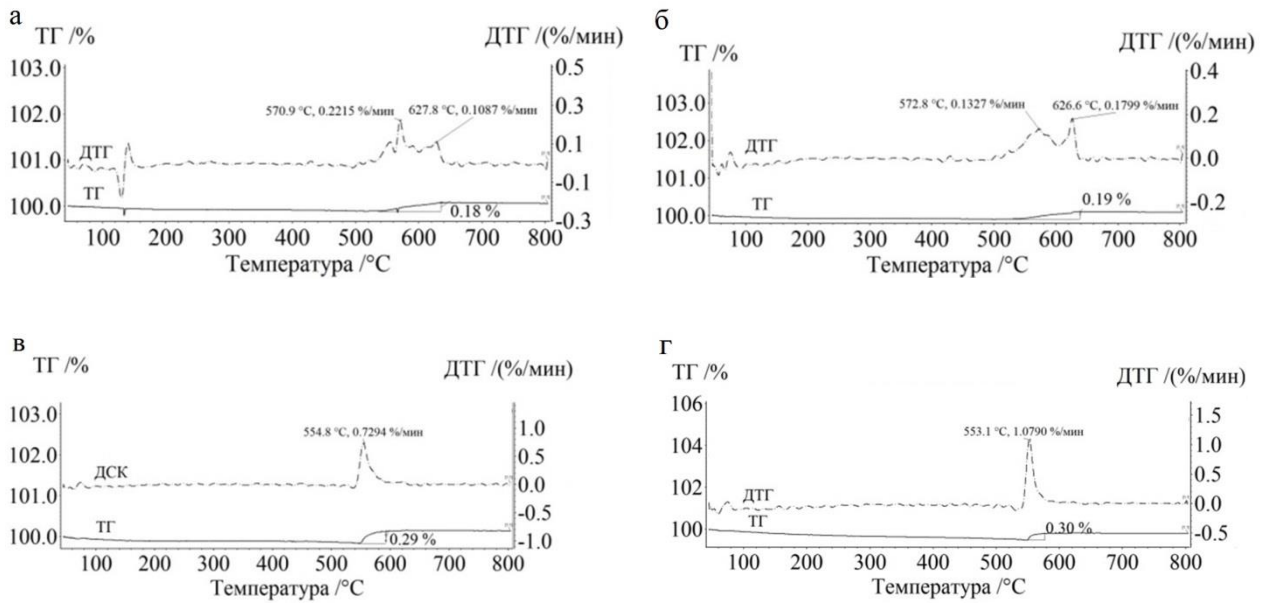


Рисунок 3.4 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме нагрева для феррита  $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ , синтезированного при разном времени синтеза (а – 360 мин без помола; б – 120 мин; в – 120+120 мин; г – 120+120+120 мин)

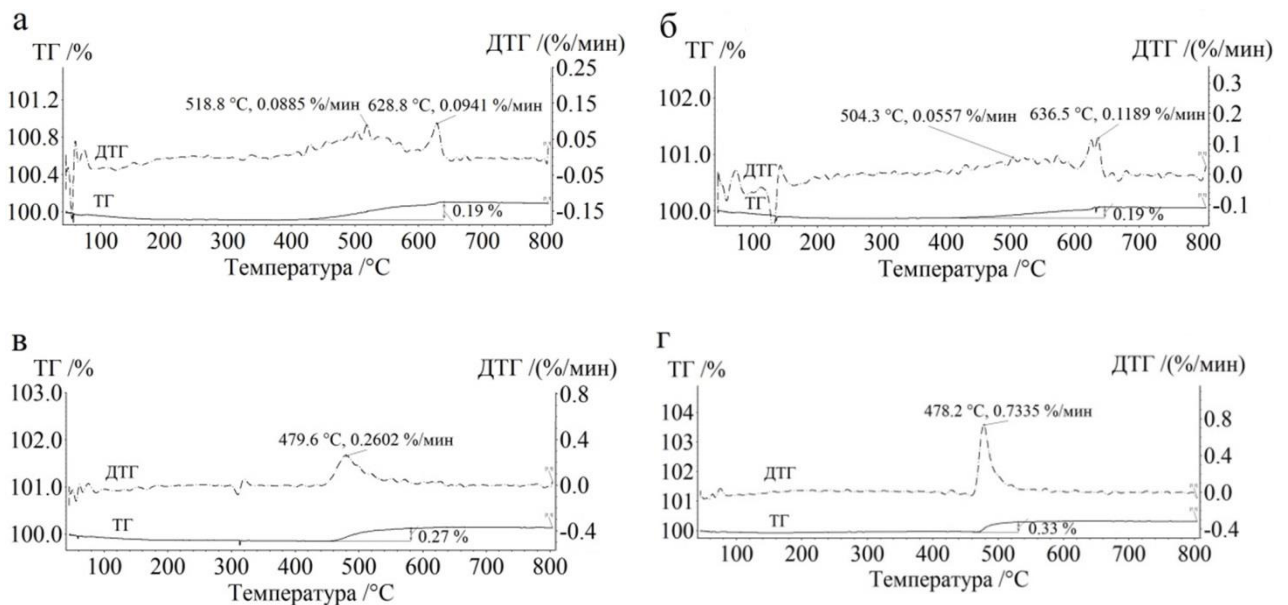


Рисунок 3.5 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме нагрева для феррита  $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ , синтезированного при разном времени синтеза (а – 360 мин без помола; б – 120 мин; в – 120+120 мин; г – 120+120+120 мин)

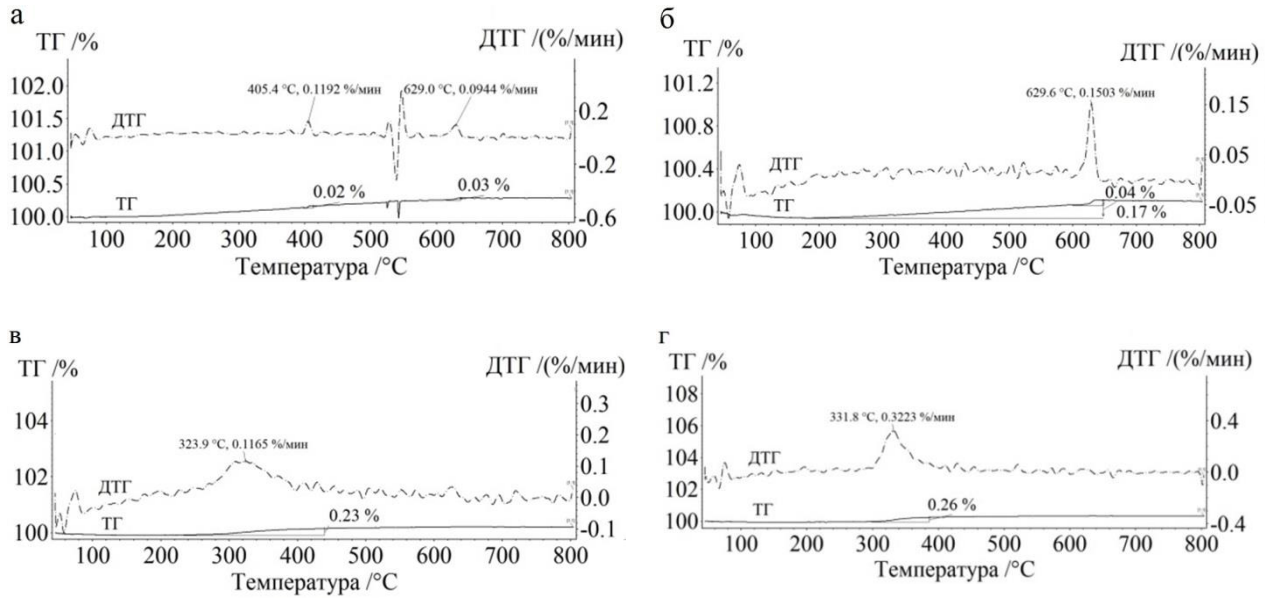


Рисунок 3.6 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме нагрева для феррита

$\text{Li}_{0,3}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,3}\text{O}_4$ , синтезированного при разном времени синтеза

(а – 360 мин без помола; б – 120 мин; в – 120+120 мин; г – 120+120+120 мин)

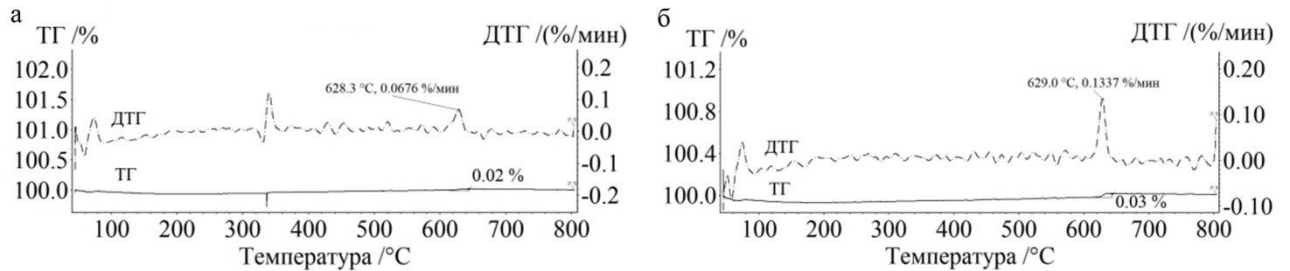


Рисунок 3.7 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме нагрева для феррита

$\text{Li}_{0,2}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ , синтезированного при разном времени синтеза

(а – 360 мин без помола; б – 120 мин)

Таким образом, наличие промежуточной фазы чистого литиевого феррита ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) указывает на недостаточность температурно-временной обработки данных образцов. Однако, промежуточная фаза  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  полностью исчезает, начиная с двукратного помола  $t=120+120$  мин (рис.3.4 в). То есть в данных образцах литиевый феррит полностью расходуется на образование литий-замещенных фаз, температура Кюри которых наблюдается при более низких температурах термического анализа.

По характеру весовых изменений ТГ кривой и по ДТГ зависимости можно судить о присутствии других магнитных фазовых включений. Положения максимумов пиков на кривой ДТГ зависит от температуры Кюри магнитных включений, а она в свою очередь закономерно смещается в сторону более низких температур с увеличением концентрации замещающего вещества.

Увеличение количества помолов и перемешивания (рис.3.4 в, г) приводит к существенному уменьшению температурного интервала весового скачка, увеличению интенсивности пиков на ДТГ кривой и смещению положения пика в сторону, соответствующую температуре Кюри расчетного состава. Анализируя эти данные, возможно определить степень гомогенности фазового состава полученных магнитных материалов.

Характер изменений магнитофазовых переходов от режима синтеза ферритовых образцов других составов очень похож (рис. 3.5-3.7).

На рисунках 3.8–3.11 приведены ТГ/ДТГ зависимости, полученные при контролируемом охлаждении образцов в печи термического анализатора сразу после их нагрева.

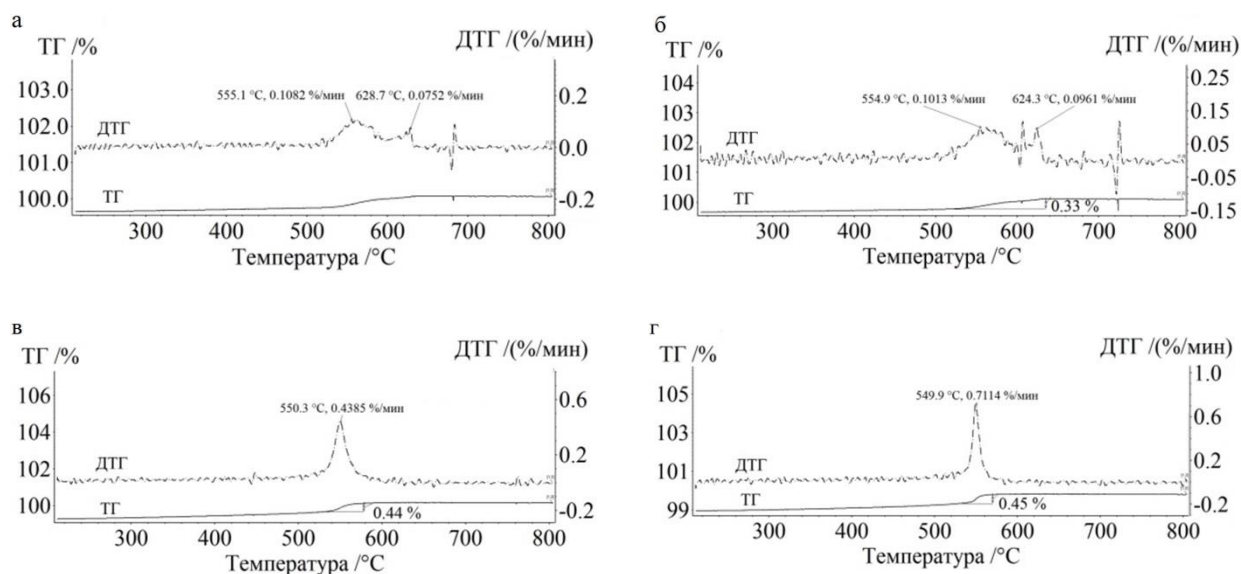


Рисунок 3.8 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме охлаждения для феррита  $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$

(а – 360 мин без помола; б – 120 мин; в – 120+120 мин; г – 120+120+120 мин)

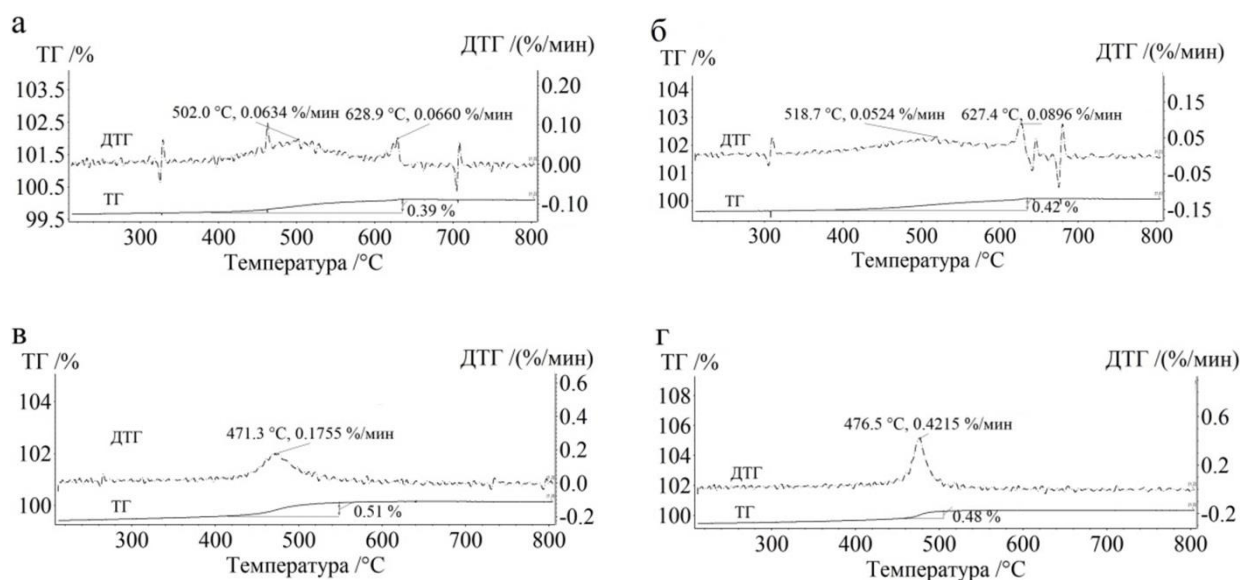


Рисунок 3.9 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме охлаждения для феррита  $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$

(а – 360 мин без помола; б – 120 мин; в – 120+120 мин; г – 120+120+120 мин)

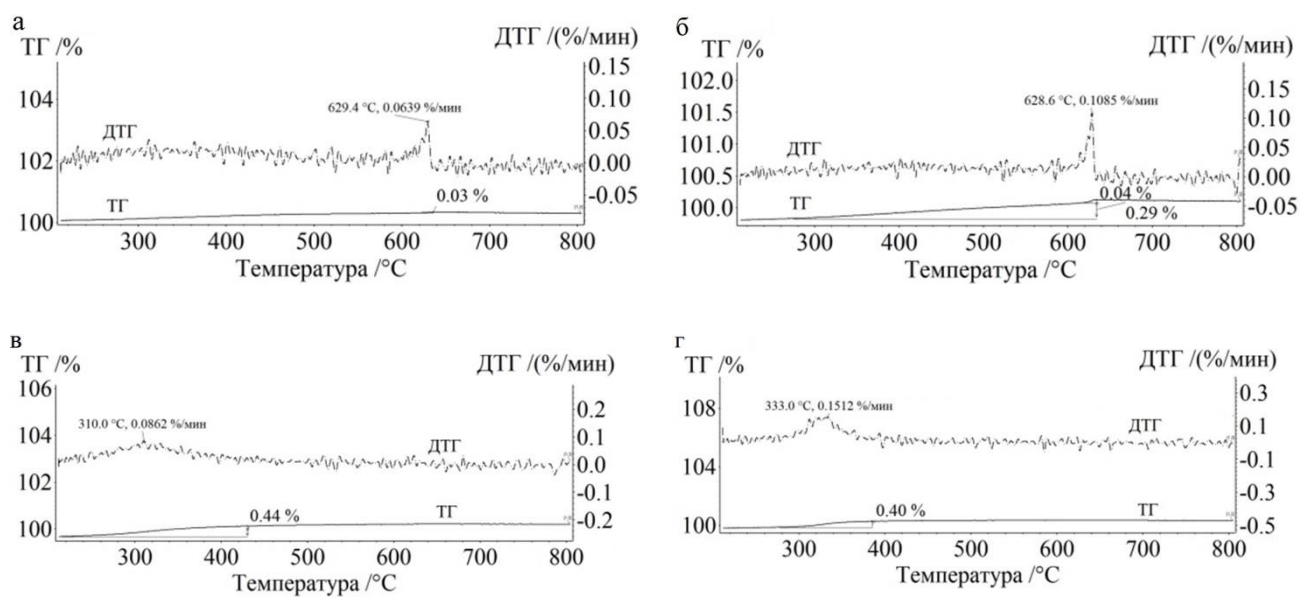


Рисунок 3.10 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме охлаждения для феррита  $\text{Li}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$

(а – 360 мин без помола; б – 120 мин; в – 120+120 мин; г – 120+120+120 мин)

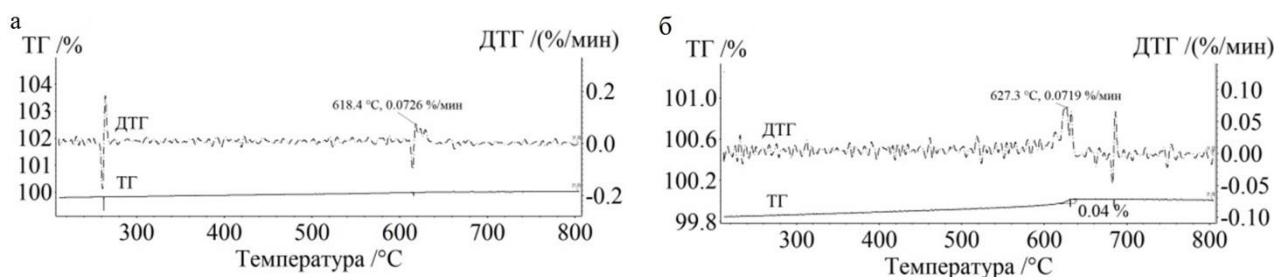


Рисунок 3.11 – ТГ/ДТГ кривые, полученные в режиме охлаждения для феррита  $\text{Li}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  (а – 360 мин помола; б – 120 мин)

На рисунках 3.8 а, б при термических измерениях в режиме охлаждения наблюдается аналогичная ситуация, как и в режиме нагрева. Однако, нагрев до 800 °С в процессе измерения выступает вроде дополнительного, кратковременного обжига, за счет которого происходит уменьшение разброса весового скачка по температуре. На ДТГ кривой наблюдается уменьшение интенсивности пика чистого литиевого феррита, что может быть объяснено частичным замещением атомов лития атомами цинка. Кроме того, контролируемое охлаждение в магнитном поле приводит к однородно направленной ориентации магнитных доменов, образование которых происходит при температурах ниже температуры Кюри, что приводит к увеличению весового скачка и интенсивности пика на ДТГ кривой. Так, для литий-цинкового феррита с  $x_{\text{Zn}}=0.2$  при кратковременной температурной обработке ( $t=120$  мин) наблюдается уменьшение веса 0.42 % в диапазоне температур от 630°С до 440°С, хотя при нагреве наблюдалось весовая ступенька  $\Delta m=0.19$  %.

Таким образом, термический анализ образцов состава  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  с содержанием цинка  $X_{\text{Zn}}=0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  при различных технологических режимах показывает, что увеличение количества дополнительных операций помола и перемешивания увеличивает степень гомогенности продуктов синтеза.

### 3.1.2 Анализ литий-титановых ферритов

Экспериментальные образцы литий-титановых ферритов синтезировались с содержанием титана  $x_{Ti}=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  и  $0.6$ . На начальном этапе синтез образцов проводился в печи сопротивления в течение 480 минут при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако, как будет показано ниже, в процессе оценке фазового состава полученных образцов было установлено, что выбранный температурный режим не позволяет получать образцы гомогенные по фазовому составу. Поэтому, температура синтеза была увеличена до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

По аналогии с получением литий-цинковых ферритов, в процесс синтеза литий-титановых ферритов включались операции промежуточных помолов и перемешиваний через каждые 120 минут обжига. Измельчение и перемешивание также проводилось в агатовой ступке с дальнейшим многократным протираанием ферритового порошка через металлическую сетку. Затем порошок повторно компактировался на гидравлическом прессе односторонним прессованием при давлении 200 МПа без добавления связующего материала. Экспериментальные образцы литий-титанового феррита имели форму цилиндров с геометрическими размерами  $15 \times 2$  мм.

#### 3.1.2.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунках 3.12 и 3.13 представлены рентгеновские дифрактограммы для образцов литий-титанового феррита, синтезированных при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.12) и  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис.3.13) при различных технологических режимах.

Для всех составов литий-титановых ферритов на рентгенограммах наблюдались рефлексы, принадлежащие шпинельным фазам, включая фазу литиевого феррита  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , наличие которой можно определить по рефлексам в малоугловой области при  $2\theta \approx 15^{\circ}, 23^{\circ}$  и  $26^{\circ}$  (обозначены \*).

Анализ рентгенограмм синтезированных образцов показывает увеличение степени гомогенности фазового состава с увеличением температуры и времени синтеза.

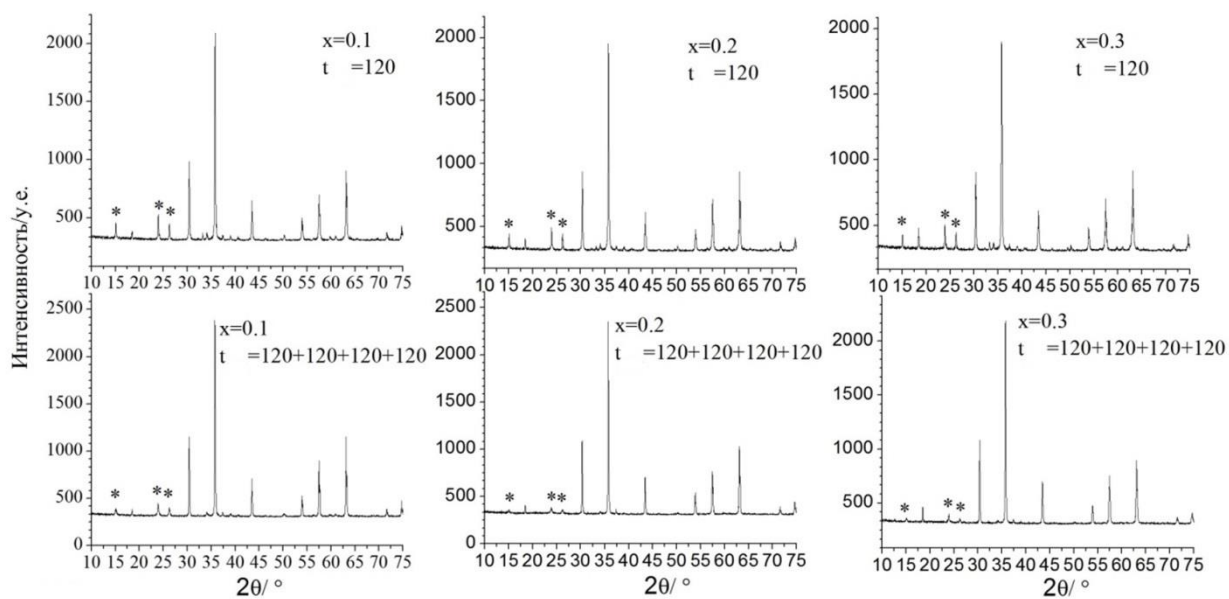


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы литий-титановых ферритов с содержанием  $X_{Ti}=0.1, 0.2, 0.3$ , синтезированных при различных технологических режимах при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (\*- отмечены рефлексы для фазы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ )

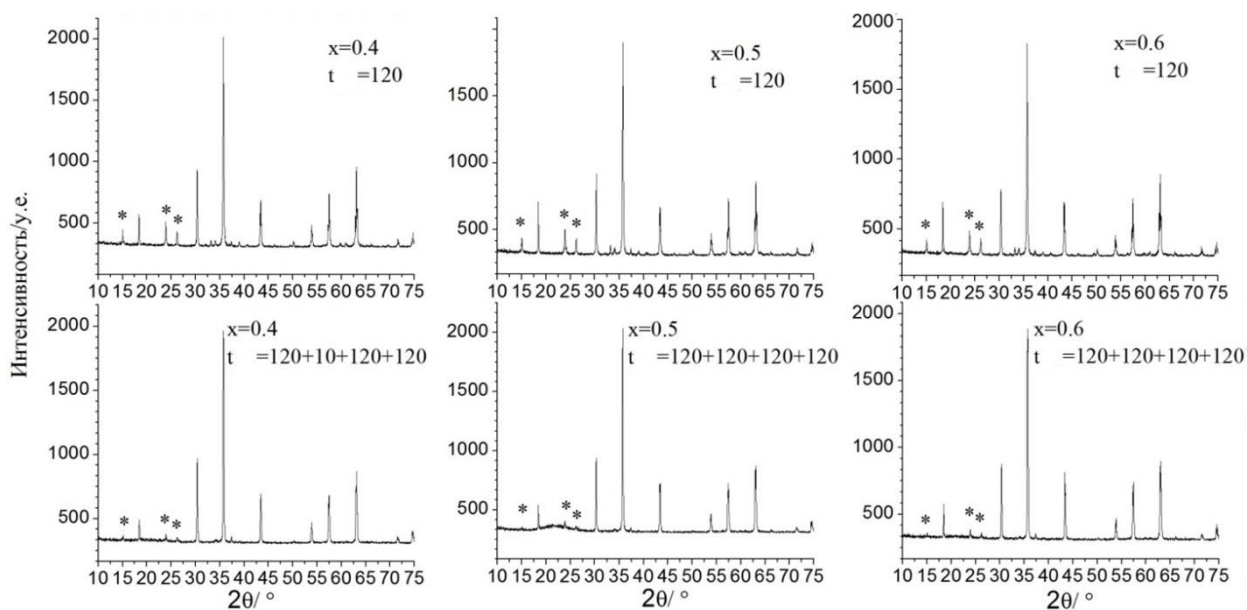


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы литий-титановых ферритов с содержанием  $X_{Ti}=0.4, 0.5, 0.6$ , синтезированных при различных технологических режимах при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (\*- отмечены рефлексы для фазы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ )



Как видно из рис. 3.12 и 3.13 включение в процесс синтеза, который проводился при 800 °С, операций помола и перемешивания несущественно влияет на ширину рефлексов, что свидетельствует об отсутствии гомогенности фазового состава синтезированных образцов. В то же время, добавление промежуточных операций, как и в случае с литий-цинковым ферритом, приводит к уменьшению интенсивности сверхструктурных рефлексов литиевого феррита, из чего можно сделать вывод о частичном встраивании атомов титана в кристаллическую структуру литиевого феррита и постепенному формированию литий-замещенного феррита расчетного состава. Результаты расшифровки рентгенограмм, представленные на рис. 3.14, подтверждают сделанные выводы. Сплошной линией отмечено содержание титана, вводимого в исходную смесь. Наглядно видно, что с увеличением количества помолов наблюдается уменьшение фазы чистого литиевого феррита и увеличение фаз литий-замещенных ферритов.

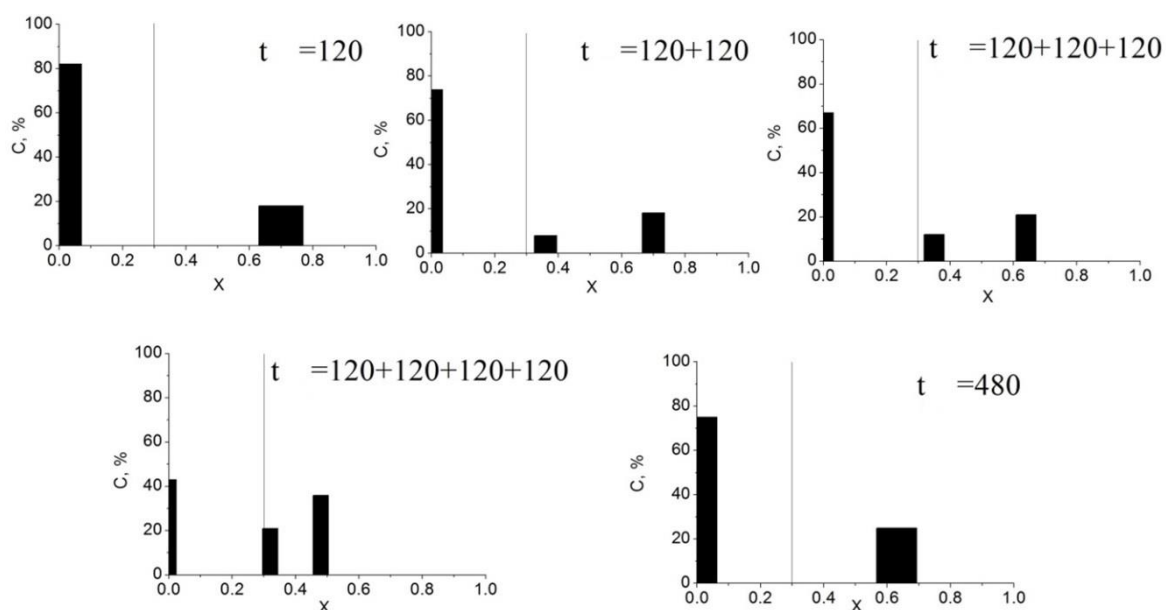


Рисунок 3.14 – Гистограмма фазового состава литий-титанового феррита с содержанием титана  $X_{Ti}=0.3$ , полученного при 800 °С при различных технологических режимах

Результаты показали, что выбранный технологический режим синтеза при 800 °С не позволяет получать монофазный продукт, несмотря на включение в технологический режим операции промежуточного помола.

Для увеличения степени однородности и получения монофазного продукта синтеза литий-титанового феррита было решено увеличить температуру обжига до 1000 °С. На рисунках 3.15-3.16 показаны рентгенограммы литий-титановых феррошпинелей, полученных при температуре синтеза 1000 °С с включением промежуточных операций помола и перемешивания.

Полученные рентгенограммы также показали наличие шпинельных фаз во всех образцах. Однако, в образцах с малым содержанием титана ( $x_{Ti}=0.1, 0.2$ ) всё еще наблюдаются сверхструктурные рефлексы, принадлежащие фазе  $LiFe_5O_8$ . С увеличением количества вводимого титана эти рефлексы исчезают, что говорит о встраивании титана в кристаллическую структуру литиевого феррита.

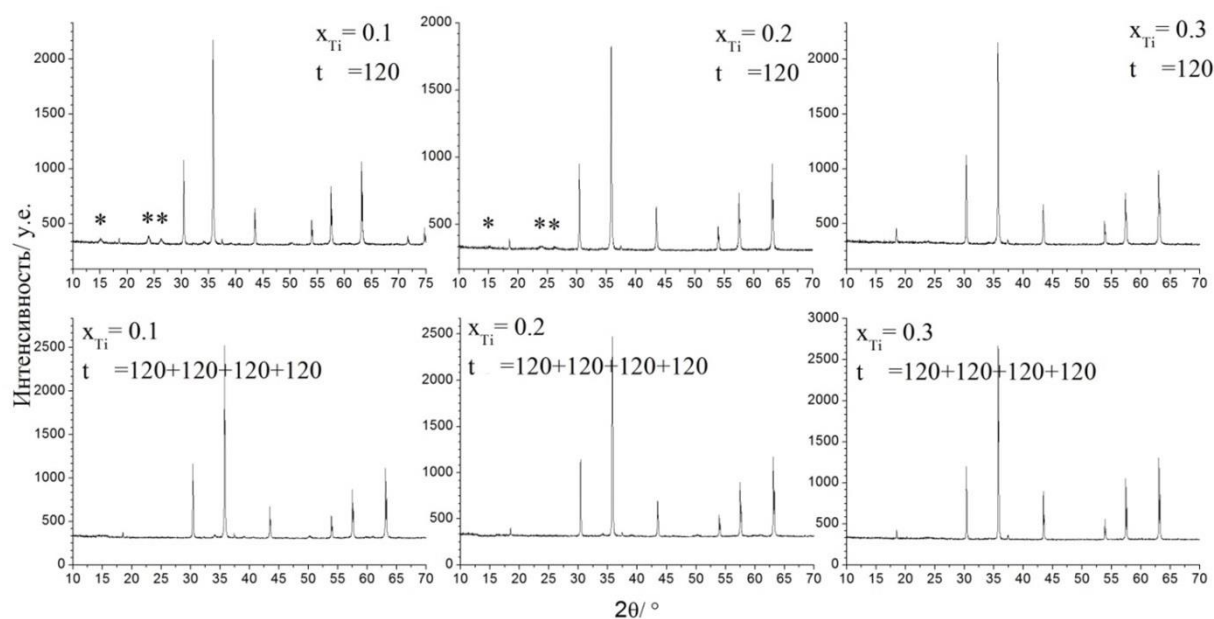


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы литий-титановых ферритов с содержанием  $X_{Ti}=0.1, 0.2, 0.3$ , синтезированных при различных технологических режимах при 1000 °С (\*- отмечены рефлексы для фазы  $LiFe_5O_8$ )

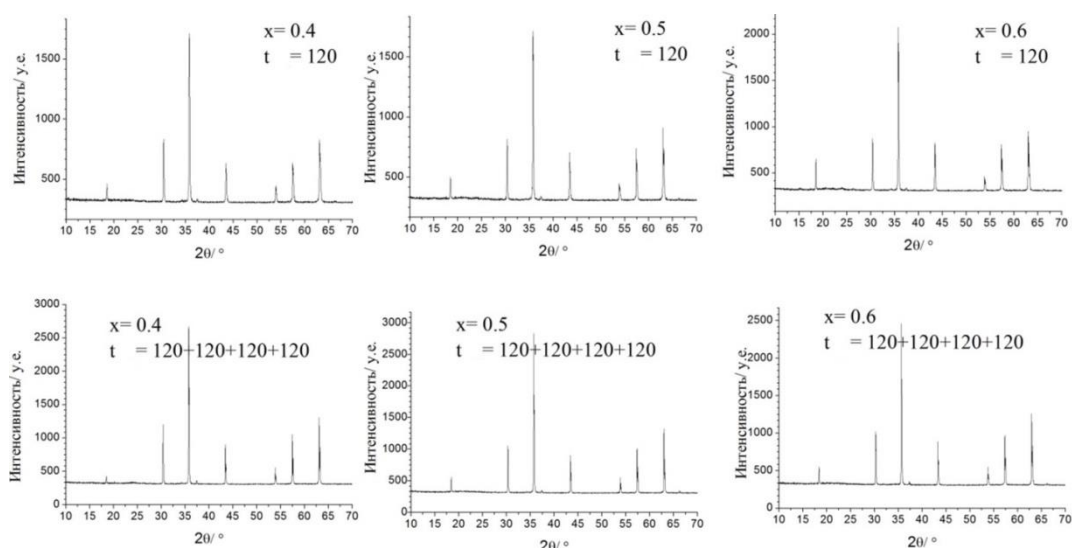


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы литий-титановых ферритов с содержанием  $X_{Ti}=0.4, 0.5, 0.6$ , синтезированных при различных технологических режимах при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 3.17 приведена гистограмма фазового состава, полученная расшифровкой рентгенограмм для литий-титанового феррита с содержанием титана  $x_{Ti}=0.3$ . Как видно из рисунка получение достаточно однородного ферритового материала происходит при введении в процесс синтеза четырех кратного помола.

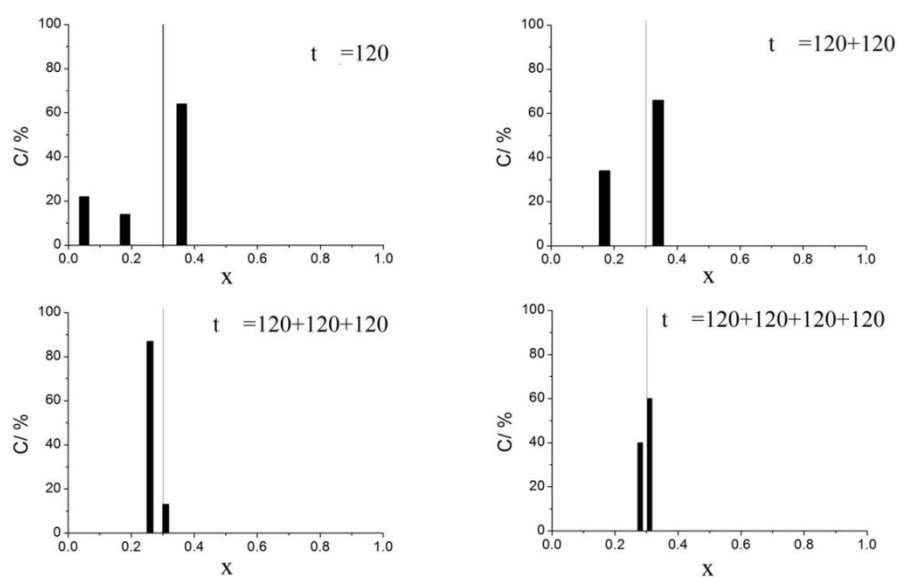


Рисунок 3.17 – Гистограмма фазового состава литий-титанового феррита с содержанием титана  $X_{Ti}=0.3$ , полученного при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  при различных технологических режимах

Как и в случае с литий-цинковым ферритом, фазовый состав литий-титановых ферритов определялся исходя из аппроксимирующего кубического полинома, построенного по контрольным значениям параметра решетки (рис. 3.18).

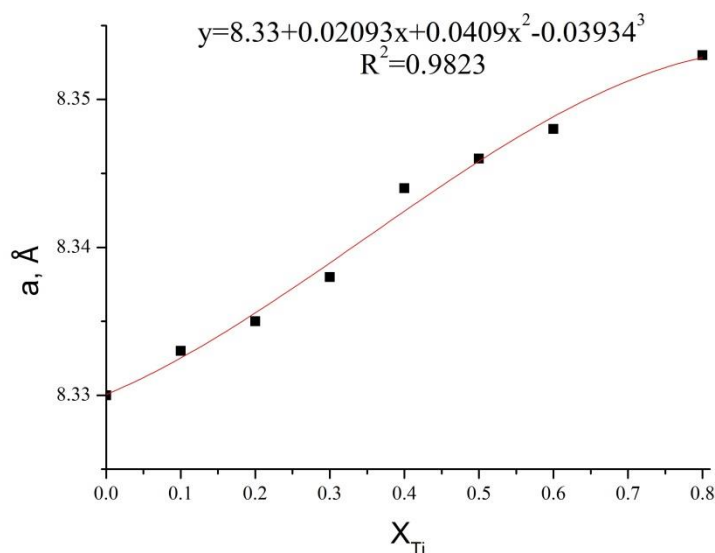


Рисунок 3.18 – Аппроксимирующая кубическая кривая и ее уравнение для титан содержащих литий-замещенных ферритов

### 3.1.2.2 Термический анализ

При термическом анализе исследовались образцы литий-титанового феррита, полученные при температуре 1000 °С в течении 480 минут с добавлением промежуточных этапов измельчения и перемешивания через равные промежутки времени. Измерения проводились в режиме линейного нагрева и охлаждения со скоростью 20 °С/мин. На измерительную ячейку с внешней стороны накладывались постоянные магниты, создающие магнитное поле ~5 Э.

На рисунках 3.19-3.24 приведены ТГ/ДТГ зависимости, полученные при нагреве образцов в печи термоанализатора. На рисунке 3.19 на ДТГ кривых, полученных для литий замещенного феррита с содержанием  $Ti=0.1$ , наблюдаются четкие и острые пики при температуре ~590 °С, что соответствует температуре Кюри литий-замещенного феррита с содержанием титана  $x_{Ti}=0.1$ .

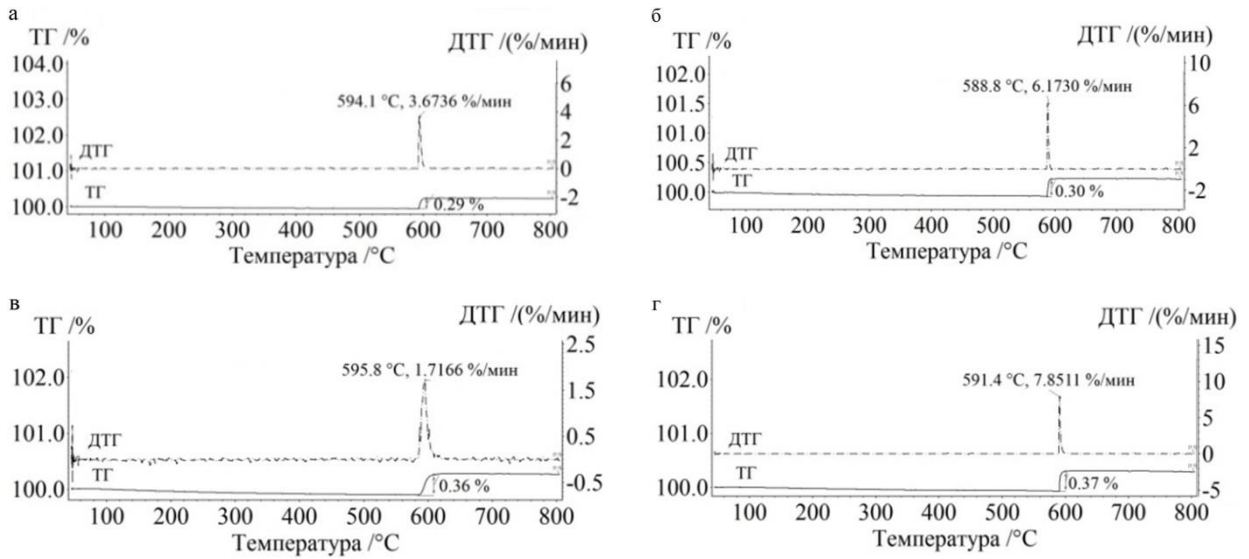


Рисунок 3.19 – ТГ/ДТГ кривые для феррита  $\text{Li}_{0.55}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$

(а – 120 мин; б – 120+120 мин; в – 120+120+120 мин;

г – 120+120+120+120 мин)

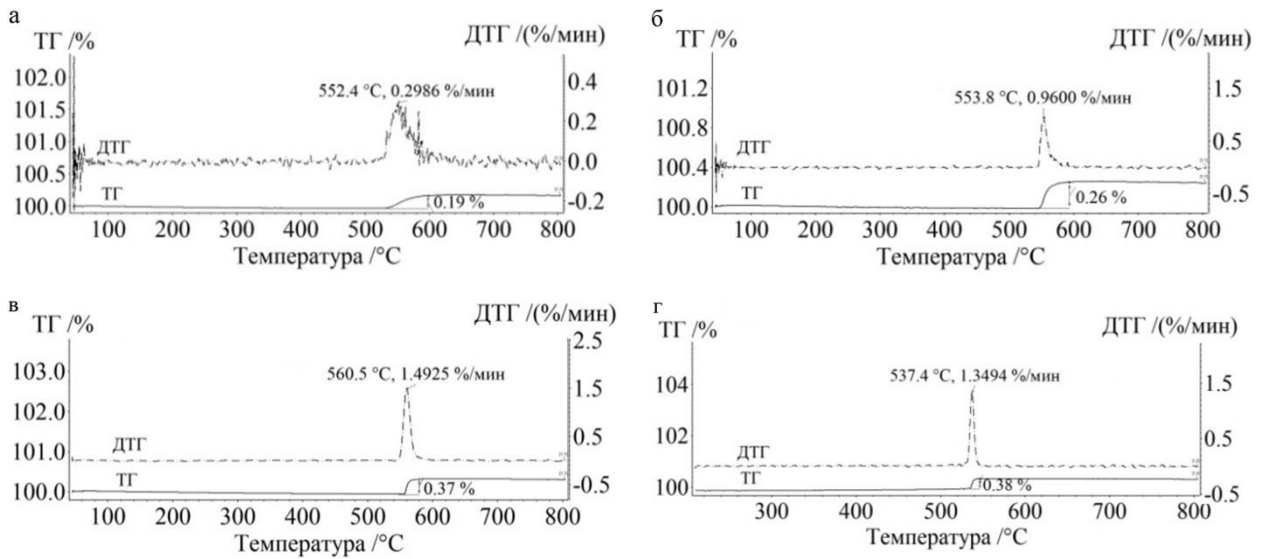


Рисунок 3.20 – ТГ/ДТГ кривые для феррита  $\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$

(а – 120 мин; б – 120+120 мин; в – 120+120+120 мин;

г – 120+120+120+120 мин)

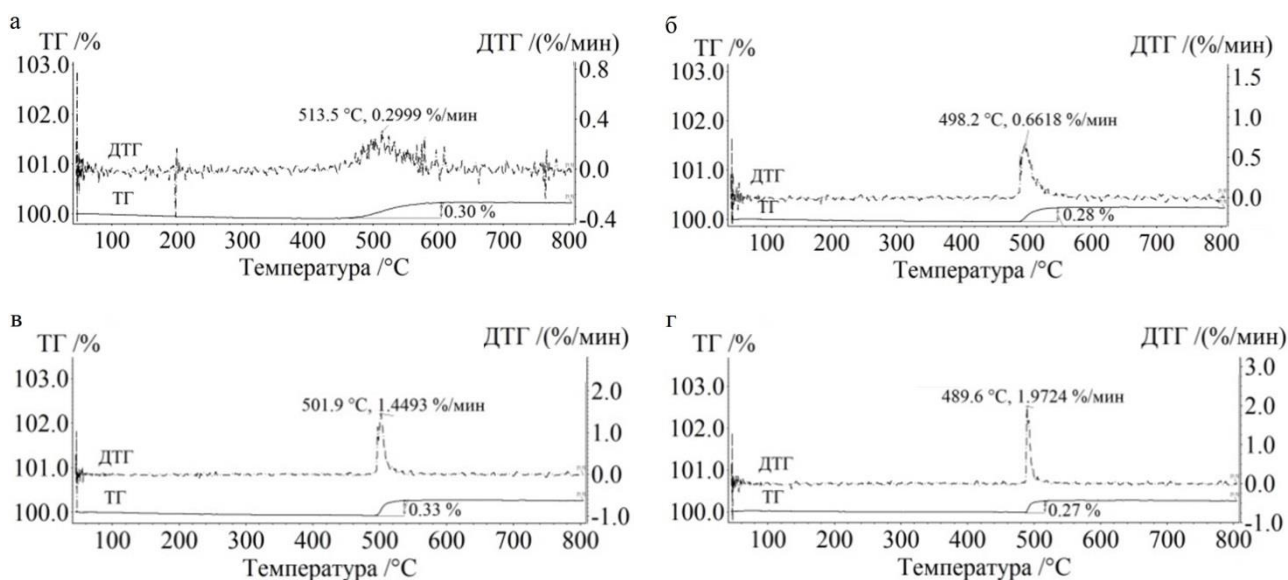


Рисунок 3.21 – ТГ/ДТГ кривые для  $\text{Li}_{0.65}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4$   
 (а – 120 мин; б – 120+120 мин; в – 120+120+120 мин;  
 г – 120+120+120+120 мин)

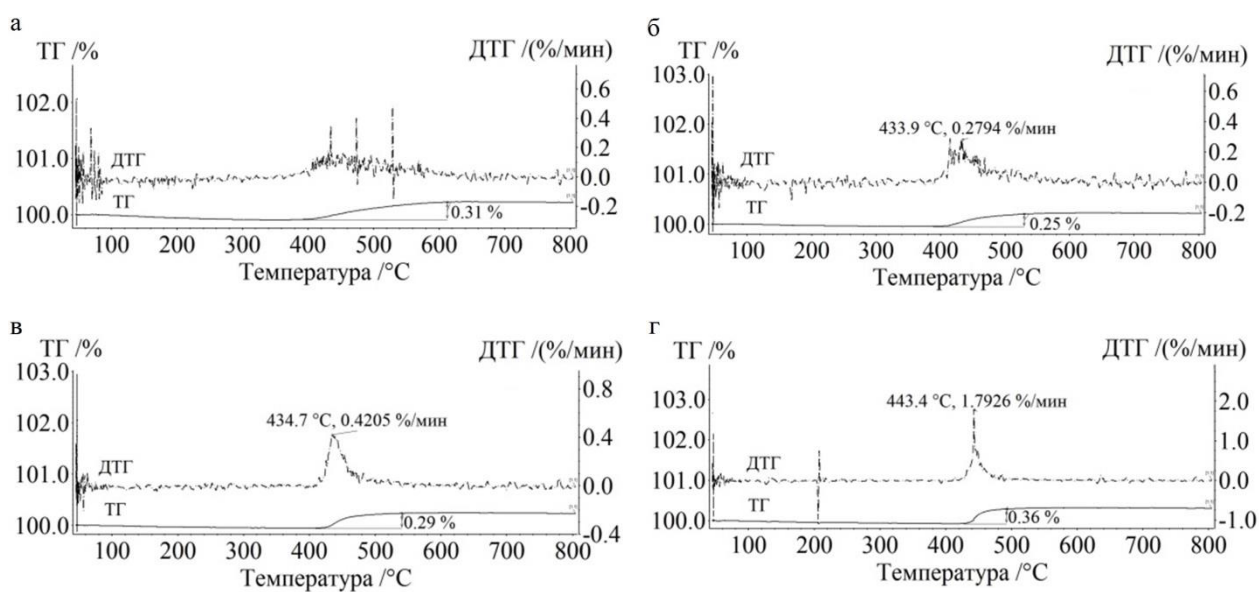


Рисунок 3.22 – ТГ/ДТГ кривые для  $\text{Li}_{0.7}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$   
 (а – 120 мин; б – 120+120 мин; в – 120+120+120 мин;  
 г – 120+120+120+120 мин)

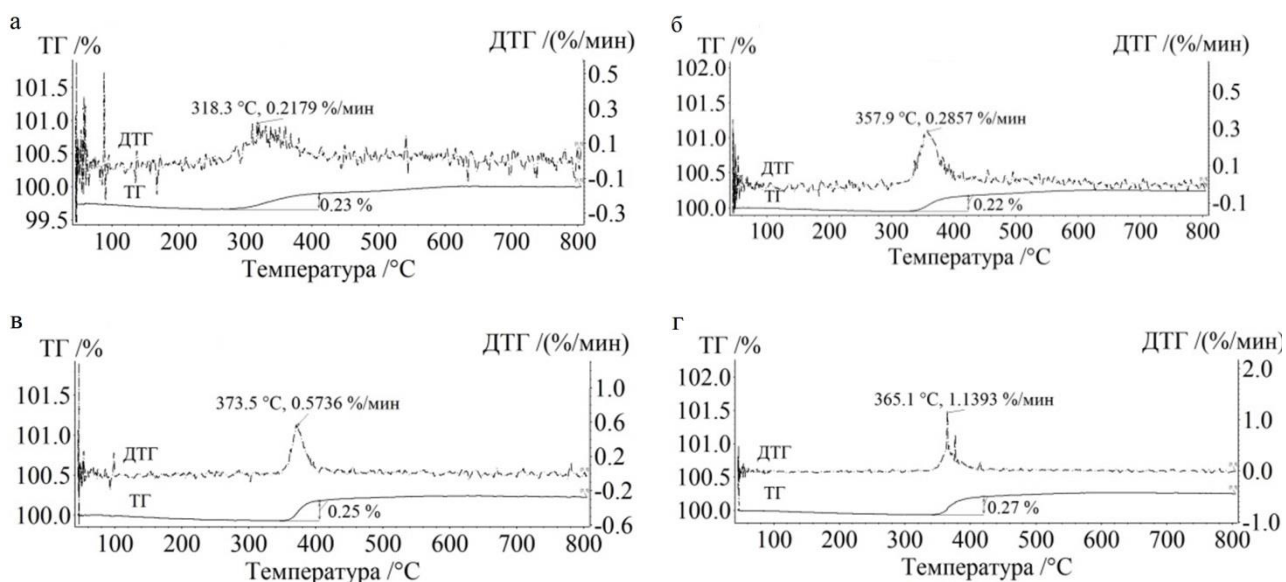


Рисунок 3.23 – ТГ/ДТГ кривые для  $\text{Li}_{0.75}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4$   
 (а – 120 мин; б – 120+120 мин; в – 120+120+120 мин;  
 г – 120+120+120+120 мин)

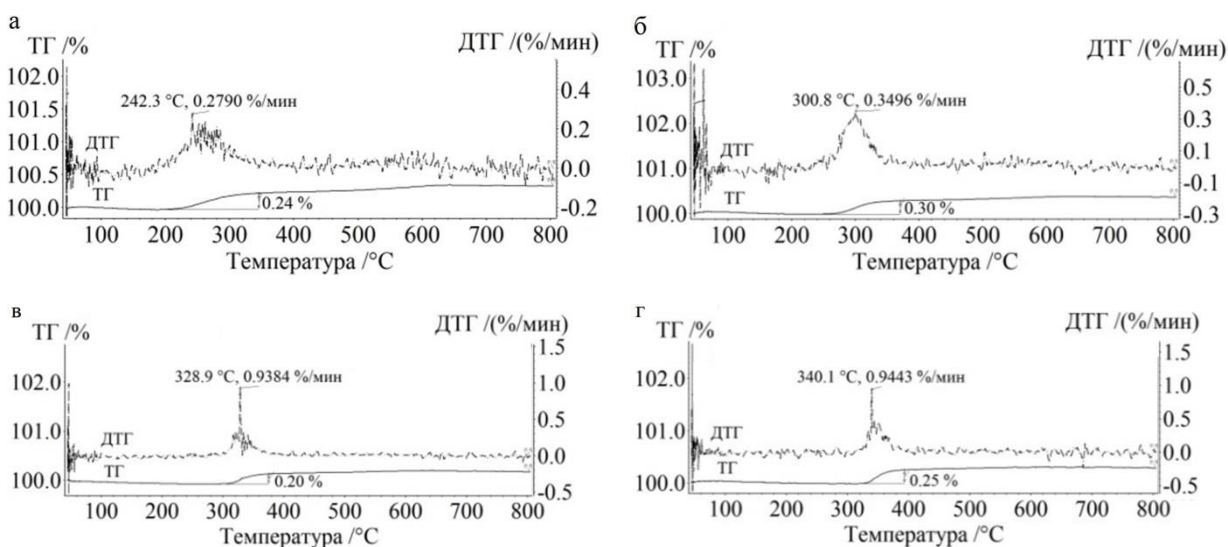


Рисунок 3.24 – ТГ/ДТГ кривые для  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$   
 (а – 120 мин; б – 120+120 мин; в – 120+120+120 мин;  
 г – 120+120+120+120 мин)

Анализируя ТГ/ДТГ кривые, представленные на рисунках 3.19-3.24, можно заметить, что увеличение количества промежуточных перемешиваний сопровождается увеличением высоты весового скачка и уменьшением

полуширины пика на ДТГ кривой. Особо отчетливо это наблюдается для литий-замещенных феррошпинелей с малой концентрацией замещающей примеси, вводимой в процессе приготовления шихты. Так для феррита состава  $\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  при однократном помоле наблюдается полуширина  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и интенсивность пика ДТГ  $\sim 0.3\text{ \%}/\text{мин}$ , а при четырехкратном помоле полуширина сокращается до значения  $7\text{ }^\circ\text{C}$ , а интенсивность возрастает до значений  $\sim 1.35\text{ \%}/\text{мин}$ .

### **3.1.3 Термомагнитометрический анализ контрольных образцов**

В предыдущих параграфах данной главы были исследованы образцы, синтезированные при различных технологических операциях и с различной степенью гомогенности. Для дальнейших исследований в работе стояла задача получения контрольных образцов однофазного состава, параметры которых, включающих температуру Кюри, высоту магнитного фазового перехода на кривой ТГ, а также интенсивность и полуширину пика на ДТГ кривой, сравнивались с параметрами исследуемых образцов.

Для получения контрольных образцов были изготовлены литий-цинковые и литий-титановые феррошпинели с применением операций промежуточного измельчения и перемешивания для увеличения степени однородности фазового состава. Литий-цинковый феррит синтезировался при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течении 360 минут с трехкратным помолом из предварительно просушенных промышленных порошков. Литий-титановый феррит синтезировался при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течении 480 минут с четырехкратным помолом. Как было показано выше, данные технологические режимы позволяют получать хорошо синтезированные ферриты, имеющие заданный фазовый состав.

На рисунке 3.25 показаны ДТГ кривые для контрольных образцов литий-цинковых и литий-титановых ферритов.



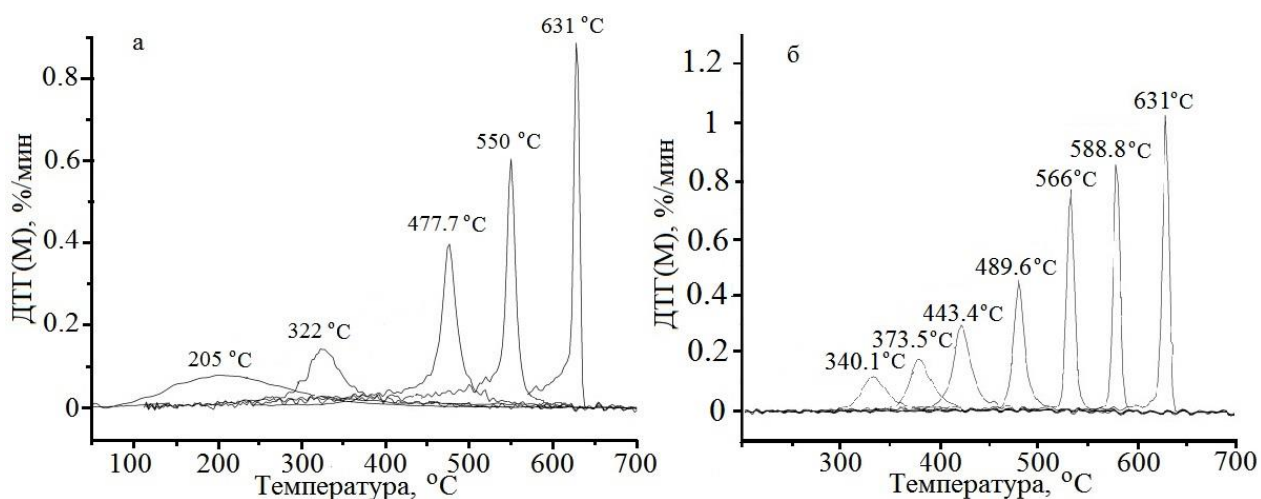


Рисунок 3.25 – ДТГ кривые для литий-замещенных ферритов с  $X_{Zn}=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  (а) и  $X_{Ti}=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  (б)

Из рисунка видно, что увеличение содержания замещаемого элемента приводит к уменьшению температуры Кюри, а также, происходит уменьшение интенсивности пика на ДТГ кривой и его уширение.

Как известно, ионы титана и цинка в замещенной литиевой феррошпинели занимают соответственно октаэдрические и тетраэдрические позиции в катионной подрешетке. Поэтому снижение интенсивности пиков ДТГ является результатом диамагнитного замещения катионов железа. Согласно теории Нееля это уменьшает намагниченность доменов в ферромагнетиках. Сдвиг пиков в низкотемпературную область так же связан с диамагнитным замещением, ослабляющим косвенное обменное взаимодействие между магнитными катионами.

Положение максимумов каждой кривой ДТГ, представленных на рисунке 3.25 соответствует точке Кюри для феррита состава с  $x=0; 0.1; 0.2; 0.3, 0.4; 0.5, 0.6$ . Для определения фазового состава по данным ДТГ необходимо связать положения их температурных максимумов с параметром  $x$ , характеризующим содержание титана или цинка в соответствующих литий-замещенных феррошпинелях.

В таблице 3.1 показаны основные характеристики, полученные из термического анализа контрольных образцов.

Таблица 3.1 – Контрольные характеристики литий-цинковых и литий-титановых ферритов

Содержание замещающего элемента в литиевом феррите	Температура Кюри (Т <sub>С</sub> )	Интенсивность (I), %/мин	Ширина пика (W), °С	Высота весового скачка (Δm), %
$\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$				
0.1	550	0.61	10	0.45
0.2	477.7	0.42	35	0.48
0.4	322	0.15	53	0.44
0.6	205	0.1	98	0.34
$\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{O}_4$				
0.1	588.8	0.87	8	0.38
0.2	566	0.81	16	0.36
0.3	489.6	0.46	23	0.33
0.4	443.4	0.29	40	0.28
0.5	373.5	0.19	54	0.26
0.6	340.1	0.12	60	0.21

На рисунке 3.26 представлены зависимости площади пика на ДТГ кривой от содержания цинка или титана в однофазных литий-замещенных ферритах. Было обнаружено, что значительного изменения площади пика на ДТГ кривой при увеличении содержания цинка или титана в замещенных ферритах лития не наблюдается в пределах экспериментальной погрешности. Каждая

экспериментальная точка на представленных графиках представляет собой среднее арифметическое значение, полученное из 5 измерений. Однако, величина площади ДТГ пика зависит от типа добавки. Данные результаты помогли нам в дальнейшем разработать методологию количественного анализа содержания фаз в ферритовых образцах.

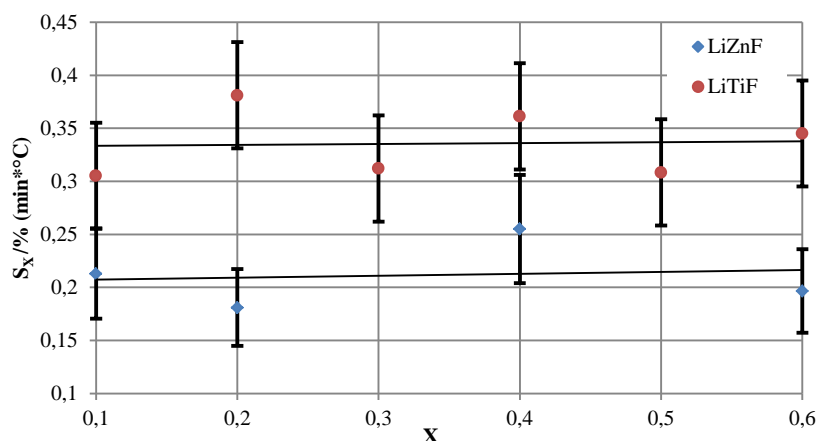


Рисунок 3.26 – Зависимость площади пика на ДТГ кривой от содержания цинка или титана в однофазных литий-замещенных ферритах

На рисунке 3.27 показана зависимость температуры Кюри от концентрации замещающего элемента, из которого видна линейная зависимость, как для литий-цинковых, так и литий-титановых ферритов. Данные зависимости могут служить калибровочными кривыми при идентификации фазового состава ферритовых образцов. По положению максимума пиков ДТГ можно определить значения  $x$  доминирующих в образце фаз, а по соотношению интенсивностей пиков – соотношение концентраций фаз.

Сравним данные термомагнитометрического анализа с данными рентгенофазового анализа. Так, например, для литий-титанового феррита  $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  параметры решетки для  $x=0$  и  $x=0,6$  соответственно равны  $8,330 \text{ \AA}$  и  $8,348 \text{ \AA}$  (рис. 3.18). При таких же значений  $x$  положения пиков ДТГ равны  $630^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$ . Таким образом, относительное изменение параметра решетки составило  $\sim 0,2 \%$ , тогда как относительное смещение температурного положения пика ДТГ равно  $52 \%$ .

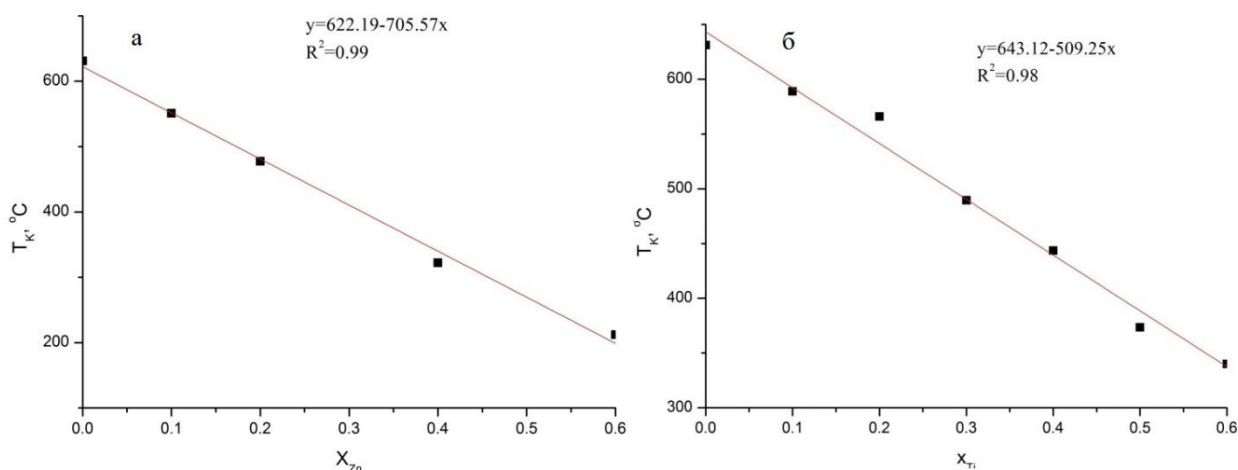


Рисунок 3.27 – Зависимость температуры Кюри от содержания замещающего элемента в литий-цинковом (а) и литий-титановом (б) феррите

Аналогичные оценки для литий-цинковой шпинели при  $x=0$  и  $x=0.6$  приводят к относительному изменению параметра решетки  $\sim 1\%$  (8.330 Å и 8.410 Å), в то время как пик ДТГ смещается с 630°C до 220°C, что составляет  $\sim 65\%$ .

Следовательно, разрешающая способность ТМ метода оценки фазового состава литий-замещенных феррошпинелей более чем на два с половиной порядка выше, чем у метода РФА. Однако из-за сильного снижения намагниченности фаз с увеличением  $x$  чувствительность метода ДТГ при  $x \sim 0.6$  снижается примерно на порядок.

### 3.2 Оценка чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитной фазы

В данном разделе рассмотрена возможность выявления термомагнитометрическим методом магнитных фазовых включений в смеси со слабомагнитными и немагнитными фазами, а также определена чувствительность данного метода. Исследуемые образцы представляли собой смесь, состоящую из двух компонентов в виде порошков общей массой 2 грамма. Используемые порошки предварительно выдерживались в лабораторной печи при температуре 200°C в течение 120 минут для исключения влияния испарения воды на результат термогравиметрических измерений. Прокаленные порошки взвешивались на

аналитических весах и смешивались в агатовой ступке согласно требуемым весовым пропорциям.

Результаты, полученные термомагнитометрическим методом сравнивались с данными полученными рентгенофазовым анализом.

### **3.2.1 Термомагнитометрический анализ литий-цинкового феррита в смеси с оксидом железа**

Литий-цинковый феррит с содержанием  $x_{Zn}=0.2$  был получен согласно методике, приведенной в Главе 2. Синтез литиевого феррита осуществлялся при 800 °С в течение 360 минут с включением промежуточных перемешиваний для получения максимально гомогенизированного магнитного материала.

На рисунке 3.28 показаны ТГ/ДТГ кривые для порошка литий-цинкового феррита в смеси с оксидом железа в различных весовых пропорциях (2, 4, 6 вес.%).

Из рисунка 3.28 б, в, г заметно плавное уменьшение веса исследуемых образцов в процессе их нагрева при термическом анализе. Можно предположить, что такое явление вызвано процессом восстановления оксида железа, происходящим при его нагревании.

Однако при температуре, примерно соответствующей точке Кюри для феррита состава  $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$  ( $T_C=480^\circ C$ ) на кривой ТГ отчетливо наблюдается весовая ступенька, закономерно увеличивающаяся с увеличением процентного содержания ферритовой компоненты в общей смеси.

На рисунке 3.28 г представлены ТГ/ДТГ зависимости для образца с 2 вес.% содержанием литий-замещенной феррошпинели, из которых видно, что, несмотря на малое содержания магнитной фазы, при температуре Кюри наблюдается весовой скачок и связанный с ним пик на ДТГ кривой.

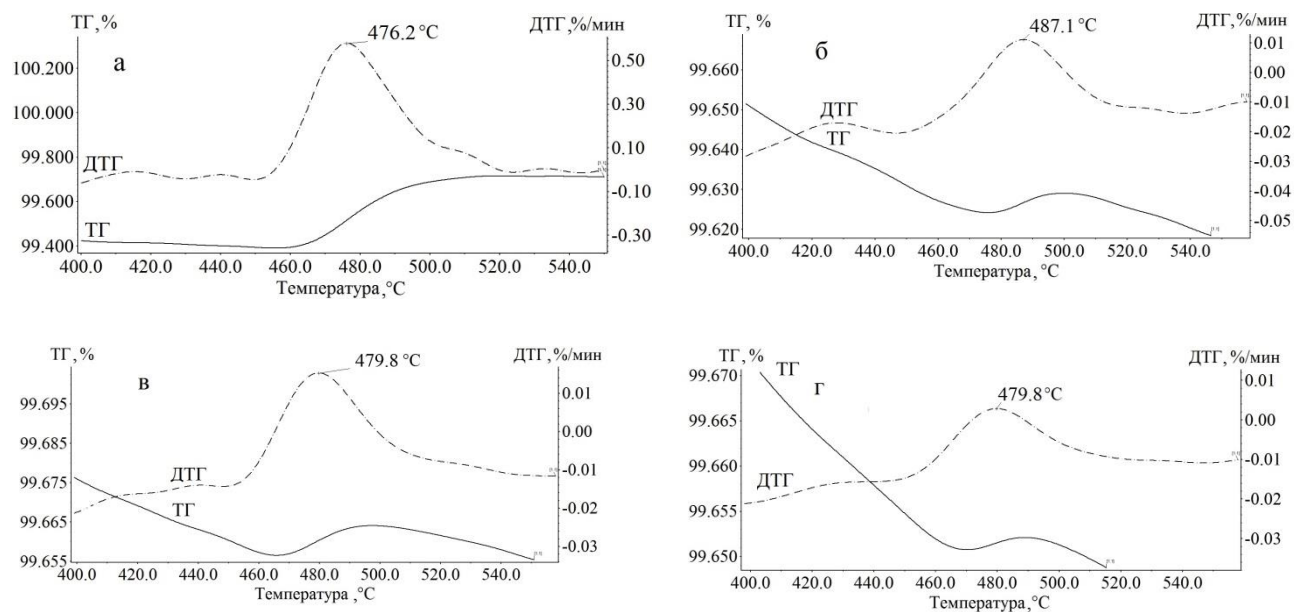
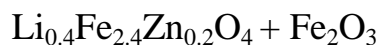


Рисунок 3.28 – ТГ/ДТГ кривые смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным весовым содержанием феррита: а – 100 вес.%, б – 6 вес.%, в – 4 вес.%, г – 2 вес.%.

Для образца, состоящего из литий-цинкового феррита с 100 % весовым содержанием весовой скачок составляет 0.324%. С уменьшением содержания ферритовой фазы в образце  $\Delta m$  уменьшается (рис. 3.28 б, в, г) вплоть до 0,008 % для образца с содержанием феррита 2 вес.%.

Все значения весовых изменений, вызванных ферро-парамагнитным переходом при температуре Кюри для литий-цинкового феррита в смеси с оксидом железа приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты ТГ/ДТГ исследований смеси



Весовое содержание фазы $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ в смеси с $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (вес.%)	Весовой скачок, $\Delta m$ (%)	Температура Кюри (°C)
100	0.324	476.2
6	0.020	486.4
4	0.012	478.3
2	0.008	486.4

Результаты показывают наличие линейной зависимости высоты наблюдаемого весового скачка от процентного содержания ферритовой фазы в общей смеси. Таким образом, по величине  $\Delta m$  возможно количественное определение содержащейся в исследуемом образце фазы литий-цинкового феррита.

После проведения термического анализа, образцы исследовались рентгенофазовым анализом. На рисунке 3.29 показаны рентгенограммы для чистых порошков литий-цинкового феррита с содержанием  $x_{Zn}=0.2$  (рис. 3.29а) и оксида железа (рис. 3.29б), а также рентгенограмма для смеси компонентов с весовым содержанием ферритовой фазы, равное 4 вес.% (рис. 3.29в).

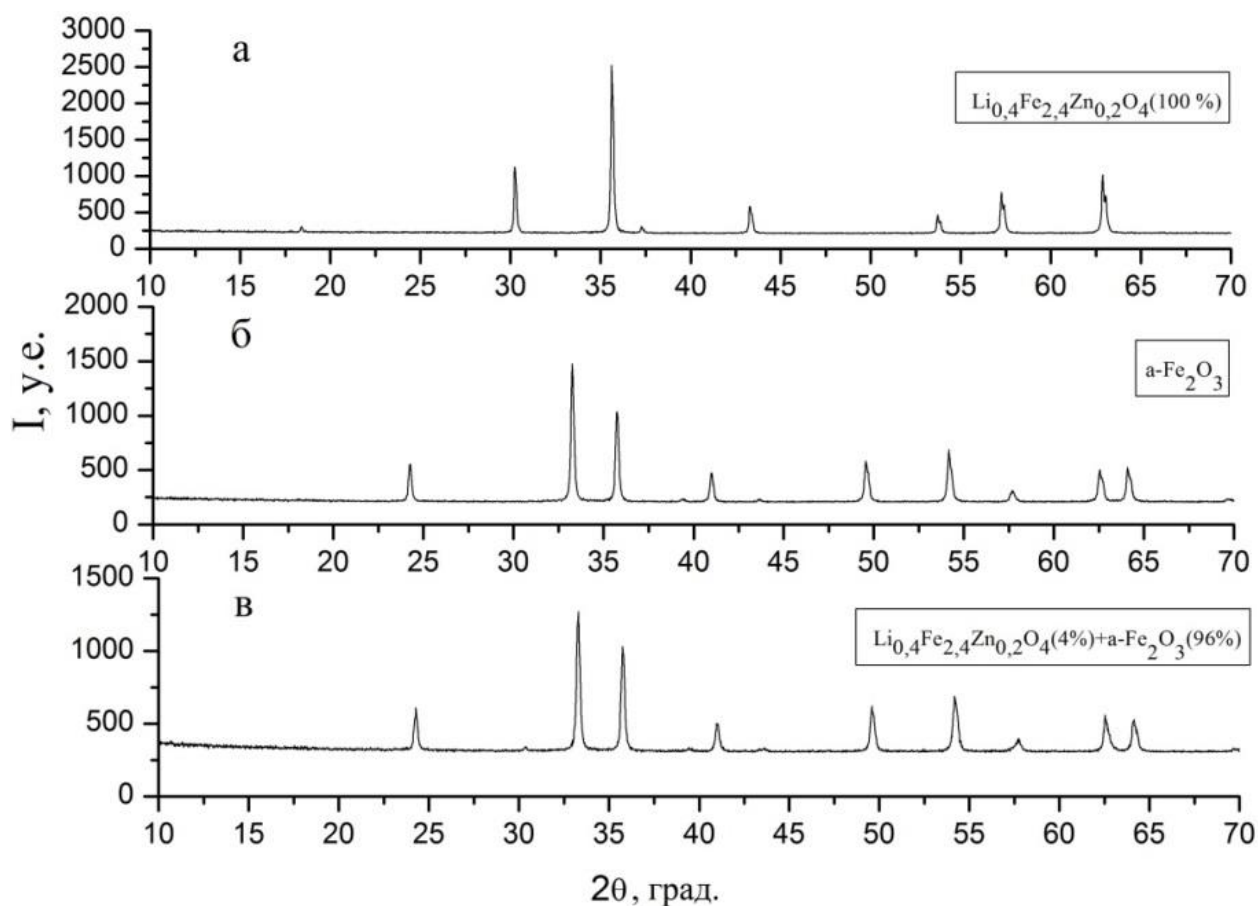


Рисунок 3.29 – Рентгенограммы для литий-цинкового феррита (а), для оксида железа (б) и для порошковой смеси литий-цинкового феррита с оксидом железа (в)

Как можно заметить, многие рефлексы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$  находятся на одинаковых углах (рис. 3.29 *a* и *б*), а значит будут сливаться в единые пики, что существенно затрудняет процесс расшифровки рентгенограмм. Из всех рефлексов, принадлежащих литий-замещенному ферриту, не перекрывается только низкоинтенсивный рефлекс, расположенный на угле  $30,4^\circ$ , и следовательно, исходя из этого рефлекса возможно детектирование присутствия фазы  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$ .

На рисунке 3.30 показано изменение рефлекса на угле  $30,2^\circ$  в зависимости от величины весового содержания литий-цинкового феррита в общем составе смеси.

Из рисунка видно, что увеличение весового содержания фазы  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$  от 2 до 6 вес.% приводит к увеличению интенсивности рефлекса в диапазоне от 321 до 337 у.е. Хотя увеличение интенсивности заметно, все же необходимо отметить, что величина весового содержания фазы  $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$  в общей смеси, определенная с помощью РФА анализа, близка к погрешности РФА метода, а значит, не может быть достоверно определена.

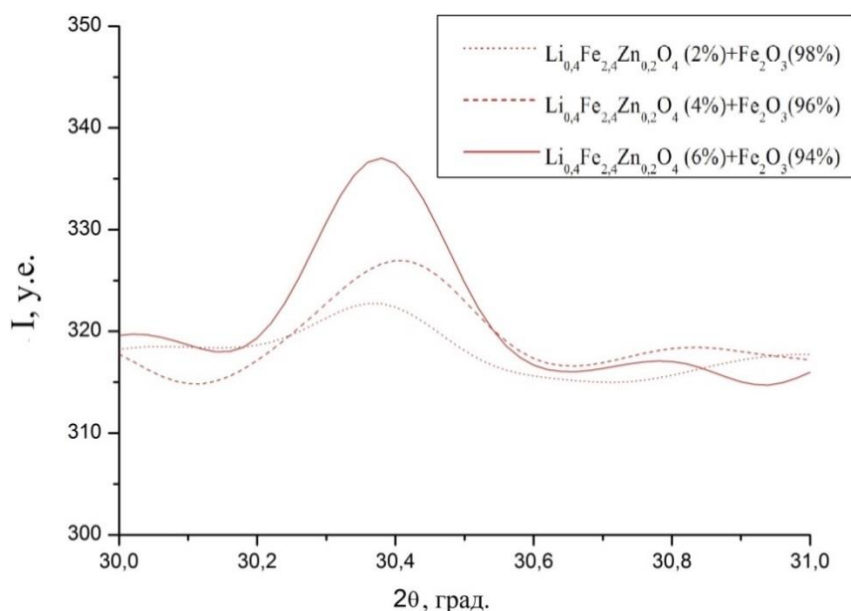


Рисунок 3.30 – Изменение интенсивности рефлекса при  $30,4^\circ$  для порошковой смеси



### 3.2.2 Термомагнитометрический анализ литий-цинкового феррита в смеси с оксидом алюминия

В данном разделе проведено исследование чувствительности метода термомагнитометрии по определению магнитных включений в смеси с немагнитными фазами. В качестве последней был выбран промышленно чистый порошок оксида алюминия. В качестве магнитного включения использовался порошок литиевого феррита, изготавливаемый по методике, приведенной в Главе 2.

В результате проведения термических исследований были получены ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3$  в различных весовых пропорциях, представленных на рисунке 3.31.

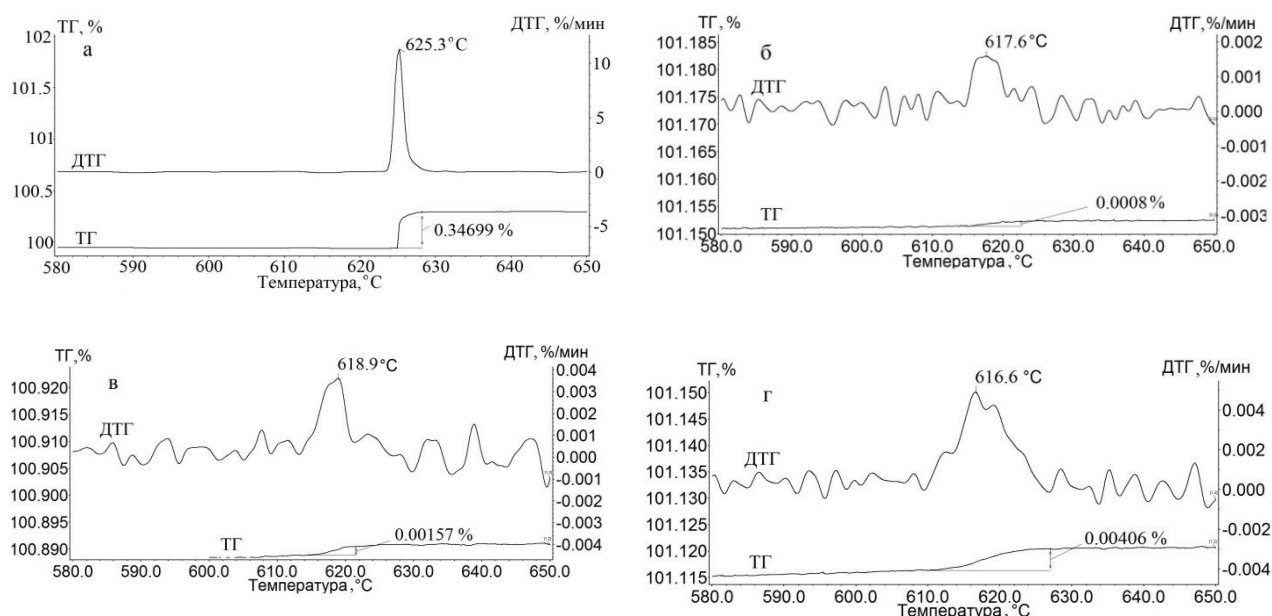


Рисунок 3.31 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3$  с различным весовым содержанием литиевого феррита: а – 100 вес.%, б – 0.25 вес.%, в – 0.5 вес.%, г – 1 вес.%

При термическом анализе чистого литиевого феррита (рис. 3.31а) было установлено наличие магнитофазового перехода при температуре 625.3 °С, сопровождающийся скачкообразным увеличением веса на ~0.35 %. Уменьшение содержания магнитной фазы в смеси приводит к уменьшению величины весового

скачка, а также к уменьшению интенсивности пика на ДТГ кривой (рис. 3.31 б, в, г).

При уменьшении весового содержания магнитной фазы от 1 до 0.25 вес.% в общей смеси происходит уменьшение высоты весового скачка от  $\sim 0.04$  до 0.0008 %, а также наблюдается уменьшение интенсивности высоты пика на кривой ДТГ от 0.0045 до 0.0018 %/мин. Несмотря на такие небольшие значения изменения веса при магнитном переходе и на малые интенсивности пиков ДТГ, выявление фазы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  в исходной смеси все же возможно.

Анализируя дифрактограммы, полученные при рентгенофазовом анализе чистых порошков литиевого феррита (рис. 3.32 а) и оксида алюминия (рис. 3.32 б) видно, что рефлексы расположены на разных углах и не перекрываются.

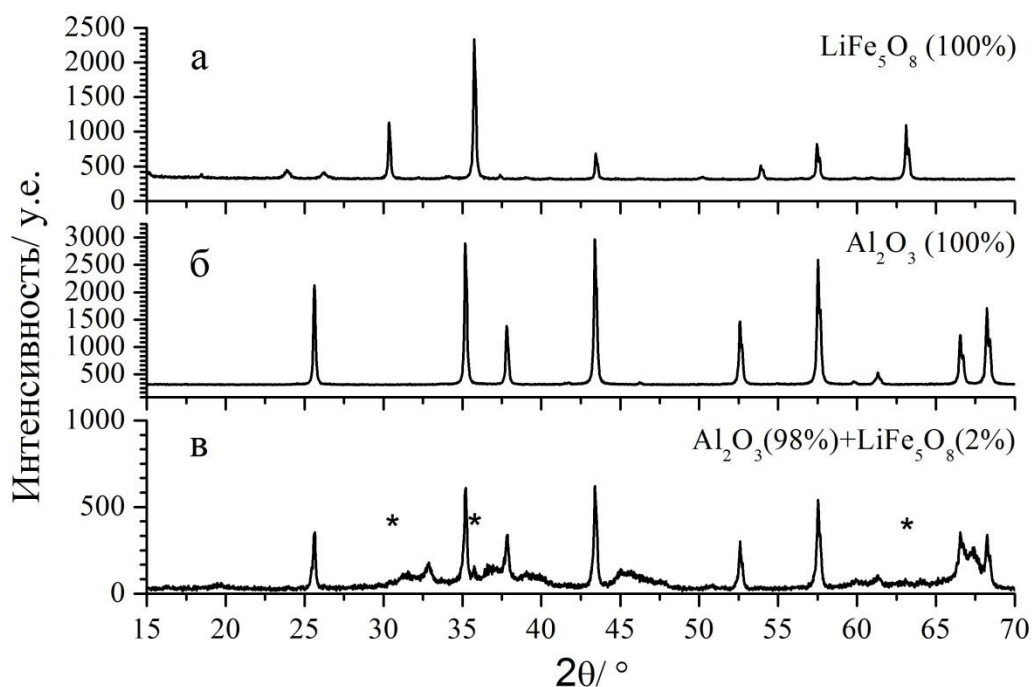


Рисунок 3.32 – Рентгенограммы для литиевого феррита (а), для оксида алюминия (б) и для порошковой смеси (в) (\* – рефлексы для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ )

Таким образом, возможно выявление наличия ферритовой фазы в общей смеси по высокоинтенсивным рефлексам, расположенным на углах:  $30.3^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $63^\circ$ . На рисунке 3.32 в показана дифрактограмма для порошковой смеси с содержанием литиевого феррита 2 вес.%. Из дифрактограммы видно, что высокоинтенсивные рефлексы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (на рисунке отмечены «\*») наблюдаются,

но имеют низкую интенсивность, сравнимую с фоновым шумом, возникающим в процессе РФА.

На рентгенограммах наблюдается увеличение интенсивности трех основных рефлексов литиевого феррита с увеличением его содержания (рис.3.33). Так рефлекс на угле  $35.7^\circ$  для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  увеличивает свою интенсивность от 118 у.е. для 0,5 вес.% (рис.3.33 а) до 156 у.е. для порошковой смеси с 1 вес.% литиевого феррита (рис.3.33 в).

Расшифровка рентгенограмм исследованных композиционных материалов дает значения количественного содержания магнитной фазы в общей порошковой смеси на уровне погрешности рентгенофазового анализа. Несмотря на это, качественное детектирование содержания той или иной фазы с помощью РФА все же возможно в случае, когда рефлексы от различных фаз не перекрываются.

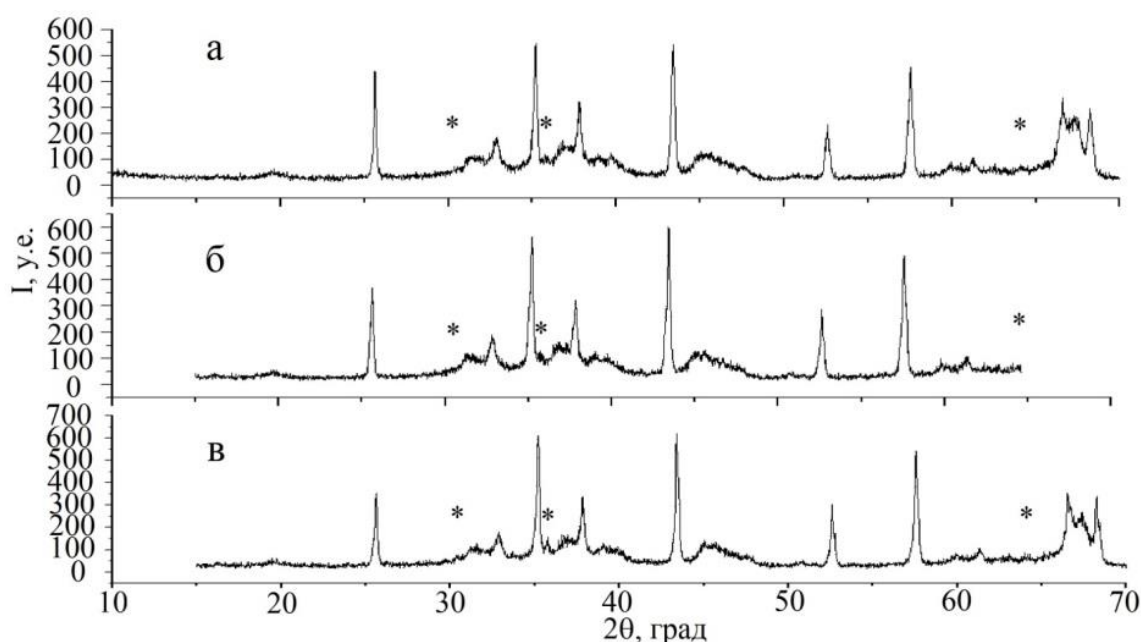


Рисунок 3.33 – Рентгенограммы для порошковой смеси  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3$  с различным весовым содержанием магнитной фазы: а – 0.25 вес.%; б – 0.5 вес.%; в – 1 вес.% (\* фаза  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ )

Таким образом, установлено, что терромагнитометрический метод позволяет детектировать температуры Кюри, а следовательно, и выявлять наличие

ферритовых магнитных фаз с весовым содержанием не менее чем 0.25 вес.% в композиционных порошковых смесях.

### 3.3 Исследование влияния намагниченности ферритов на магнитофазовый переход при термомагнитометрических измерениях

Для получения значений удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ), контрольные образцы исследовались на вибромагнитометре, согласно методике приведенной в ранее. Значения  $\sigma_s$  для литий-титановых и литий-цинковых ферритов приведены в таблицах 3.3 и 3.4 соответственно. На основе полученных результатов построена зависимость намагниченности насыщения от количества вводимой замещающей примеси в литиевый феррит. Поведение данной зависимости, представленной на рисунке 3.34, хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 3.3 – Значения удельной намагниченности литий-титанового феррита с различным содержанием титана.

$X_{Ti}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\sigma_s, \text{Гс см}^3 \text{Г}^{-1}$	59.4	49.3	46.2	39.6	34.7	28.2	22.7

Таблица 3.4 – Значения удельной намагниченности литий-цинкового феррита с различным содержанием цинка.

$X_{Zn}$	0	0.1	0.2	0.4	0.6
$\sigma_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3 \text{Г}^{-1}$	59.4	73	80.2	70.2	39.4

Из таблицы видно, что введение цинка до  $X_{Zn}=0.2$  приводит к плавному росту намагниченности насыщения до значений  $80.2 \text{ Гс см}^3 \text{Г}^{-1}$ , затем  $\sigma_s$  плавно уменьшается по параболическому закону.

Введение титана приводит к линейному уменьшению намагниченности насыщения от значений  $49.3 \text{ Гс см}^3 \text{Г}^{-1}$  при  $X_{Ti}=0.1$  до  $22.7 \text{ Гс см}^3 \text{Г}^{-1}$  при  $X_{Ti}=0.6$ .

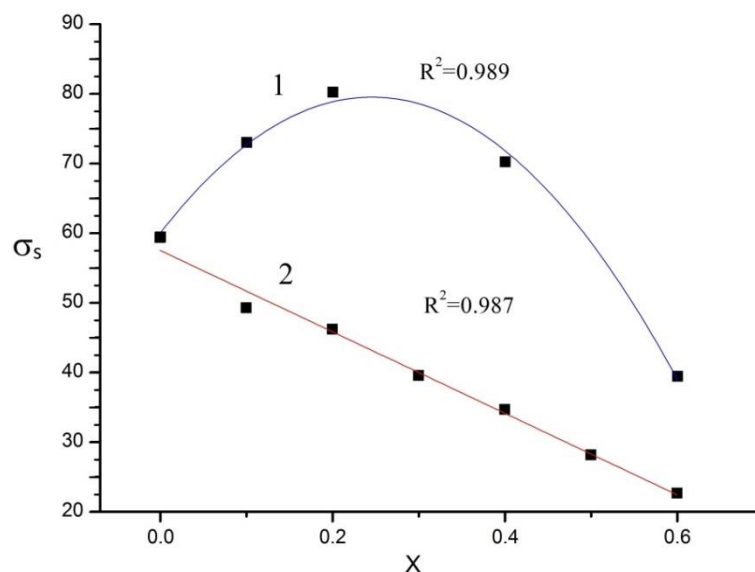


Рисунок 3.34 – Изменение намагниченности насыщения от содержания цинка или титана (1 – литий-цинковый феррит, 2 – литий-титановый феррит)

Далее была определена зависимость высоты весового скачка от намагниченности исследуемых в работе ферритов, которая представлена на рисунке 3.35. Как можно видеть, с уменьшением намагниченности литий-замещенных ферритов уменьшается высота весового скачка на ТГ кривой. Погрешность измерения была рассчитана по пяти образцам и составила около 7 %.

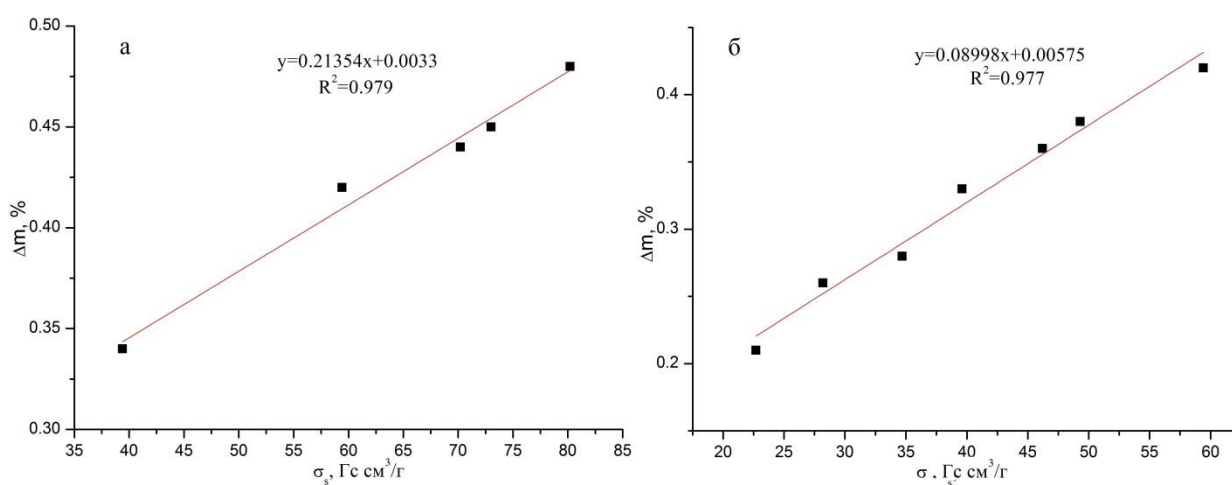


Рисунок 3.35 – Зависимость высоты весового скачка ( $\Delta m$ ) для литий-замещенных ферритов от значения удельной намагниченности насыщения (а – литий-цинковый; б – литий-титановый феррит)

Таким образом, результаты исследования показали линейную зависимость высоты весового скачка от намагниченности ферритов.

### 3.4 Выводы по Главе 3

1. Установлено, что дополнительным и более точным по сравнению с рентгенофазовым анализом идентификации синтезируемых магнитных фаз является термомагнитометрический метод, основанный на определении температуры Кюри по ДТГ пикам, измеренными как в режиме быстрого нагрева, так и в режиме контролируемого охлаждения образцов в печи термического анализатора.

2. С помощью РФА и ТМ анализов показано, 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.

3. С помощью ТМ анализа для ферритов состава  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , 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.

4. Показано, что термомагнитометрический анализ в магнитном поле 5 Э позволяет идентифицировать литиевые ферритовые магнитные фазы с содержанием не менее чем 0.25–1 вес.% в композиционных порошковых смесях на основе слабомагнитных  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или немагнитных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаз.

5. Измерены параметры намагниченности насыщения литий-замещенных ферритов при различной степени замещения цинка или титана. 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.

6. Показано, что величина весового изменения в области температуры Кюри на термомагнитометрической кривой линейно возрастает с увеличением намагниченности насыщения ферритов.

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ

Исследования, результаты которых приведены в Главе 3 данного учебного пособия, позволили приступить к разработке программного обеспечения, которое предполагает получение количественного фазового анализа ферритовых материалов, основанного на термомагнитометрических измерениях. Однако на первом этапе был проведен тщательный анализ магнитных фазовых переходов в композиционных смесях, состоящих из нескольких ферритовых фаз при помощи программного продукта «Peak Separation», разработанной фирмой Netzsch.

### 4.1 Термомагнитометрический анализ композиционных ферритовых смесей

В разделе приведены результаты термомагнитометрического анализа композиционных ферритовых смесей, состоящих из хорошо синтезированных литиевых, литий-цинковых и литий-титановых ферритов в различных весовых пропорциях (рис. 4.1 – рис. 4.14). Для обеспечения равномерного перемешивания каждая смесь десятикратно протиралась через металлическое сито с размером ячейки 80 мкм, после чего проводился ТМ анализ. Скорость нагрева для всех измерений оставалась постоянной и составляла 20 °С/мин.

На рисунке 4.1 представлены ТГ/ДТГ кривые для смеси литиевого и литий-цинкового ферритов в весовом соотношении 50х50. Из рисунка видно, что на кривой ТГ наблюдаются хорошо различимые весовые скачки 0.22 % и 0.16 %, соответствующие магнитофазовым переходам в исследуемом образце. По кривой ДТГ возможно определение температур, при которых происходят данные переходы: 633 °С, соответствующая температуре Кюри для литиевого феррита  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  и 498 °С – температура Кюри для литий-цинкового феррита  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ .

Расчет площадей ДТГ пиков проводился в программе Peak Separation. С помощью данной программы, наблюдаемые сложные деривативные кривые раскладывались на ряд простых пиков, площади которых рассчитываются

автоматически. Площади отдельно взятых пиков соотносятся ко всей площади под кривой ДТГ. Результат такого расчета показан на рисунке 4.2.

Подобные ТГ/ДТГ кривые были получены для образцов других составов (рис. 4.3 –4.14), состоящих из ферритов в весовых соотношениях, указанных в таблице 4.1.

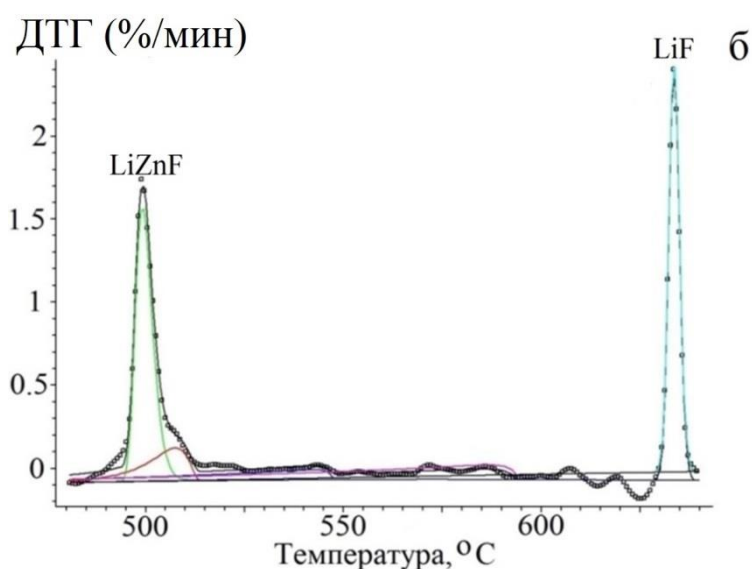
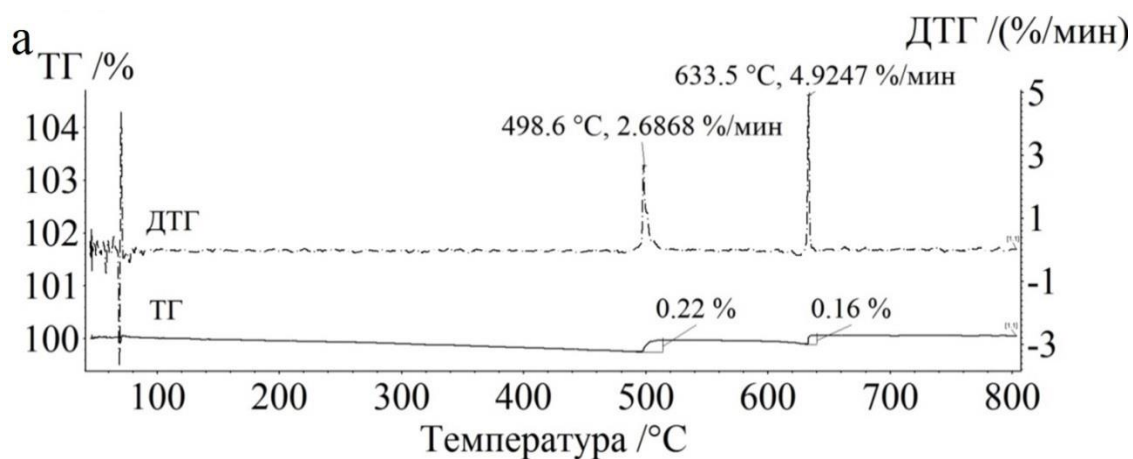


Рисунок 4.1 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiFe}_5\text{O}_8$  в весовом соотношении 50х50 (а) и результат разложения ДТГ кривой (б)



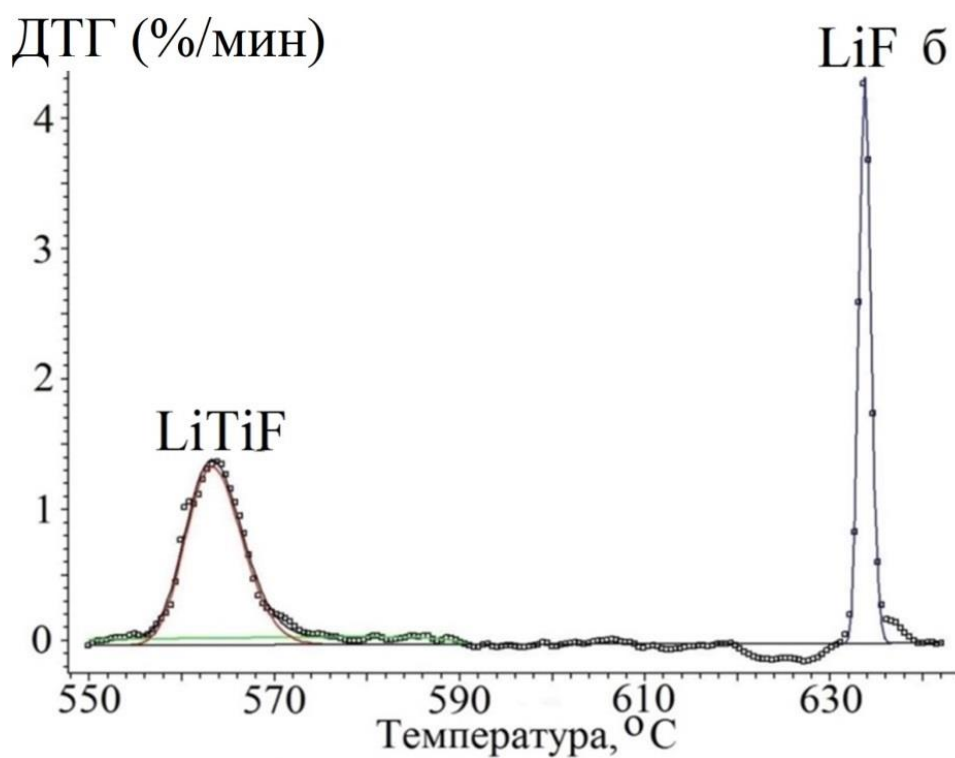
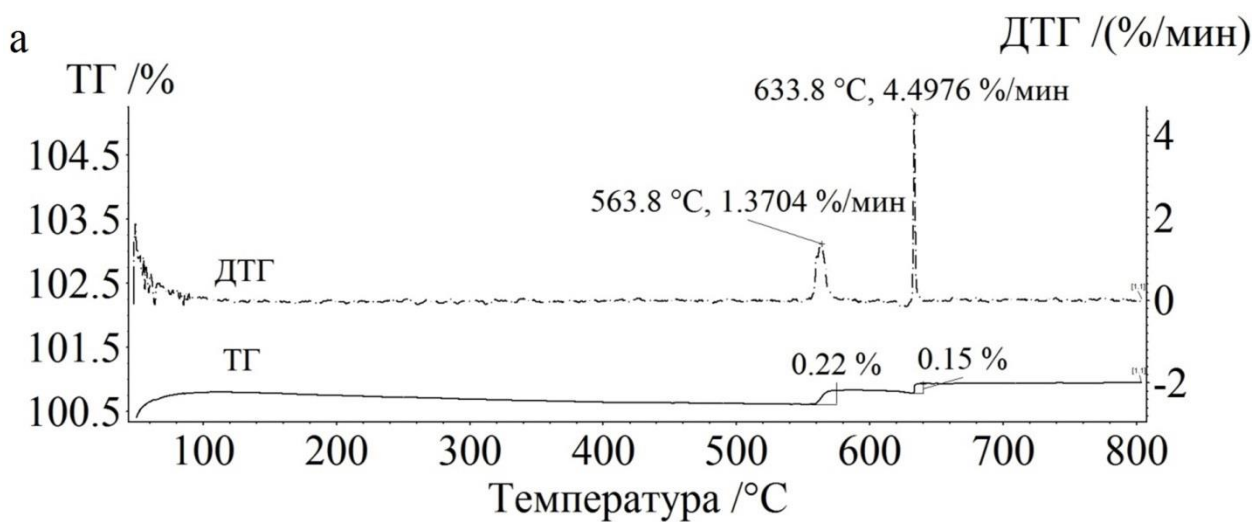


Рисунок 4.2 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiFe}_5\text{O}_8$  в весовом соотношении 50х50 (а) и результат разложения ДТГ кривой (б)

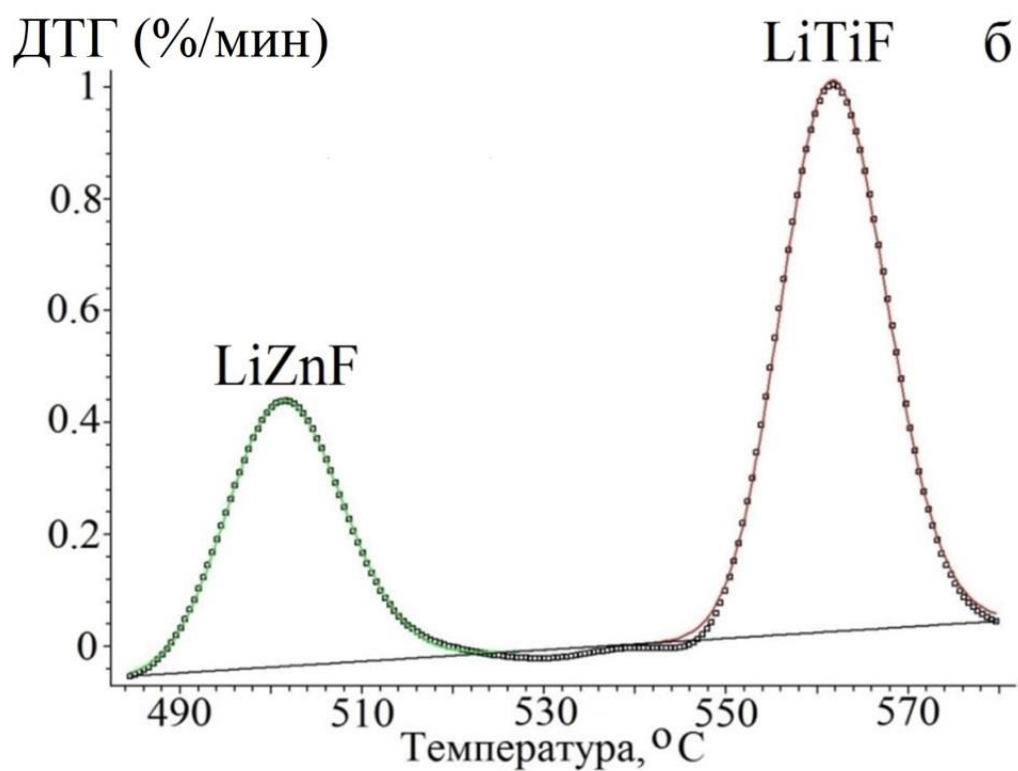
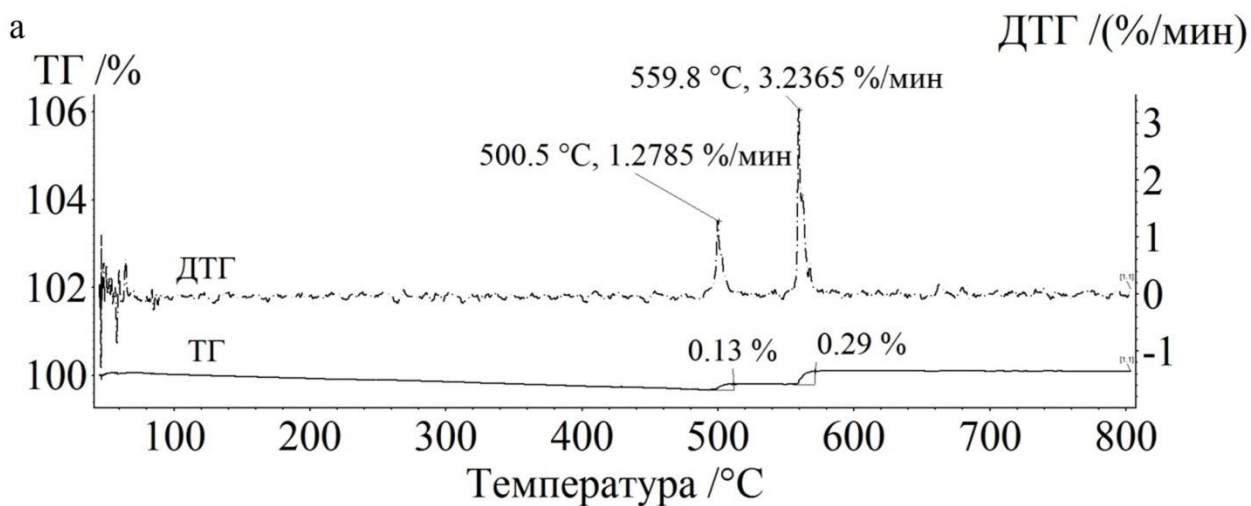


Рисунок 4.3 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  в весовом соотношении 30х70 (а) и результат разложения ДТГ кривой (б)

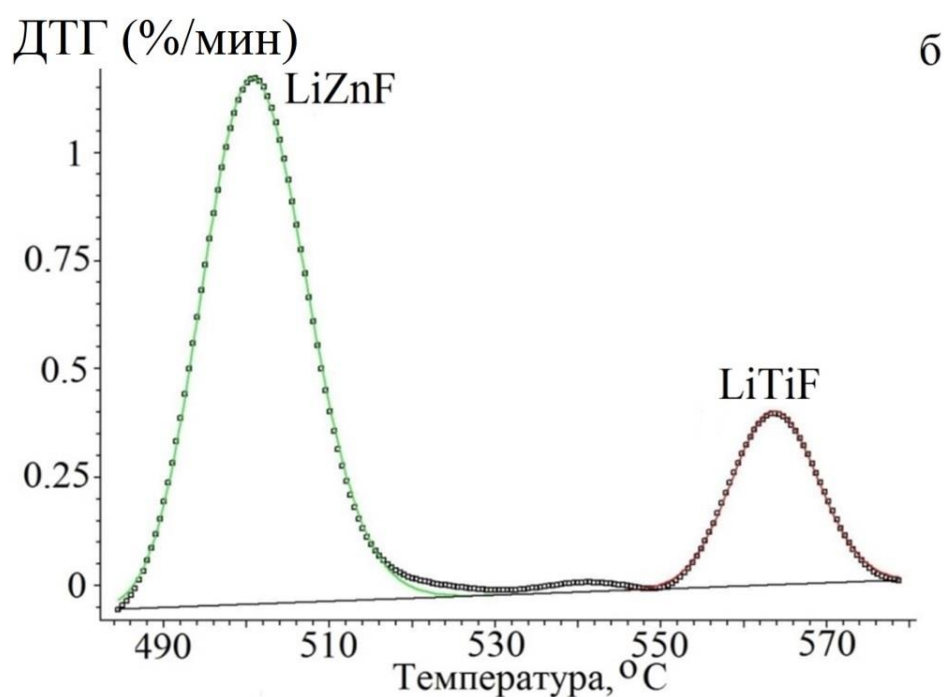
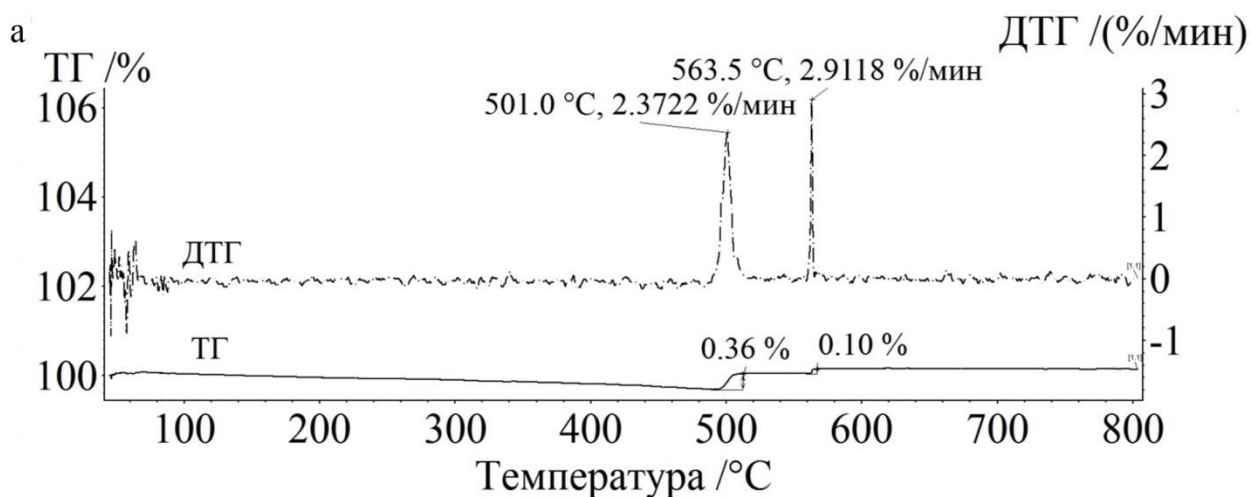


Рисунок 4.4 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  в весовом соотношении 70х30 (а) и результат разложения ДТГ кривой (б)

а

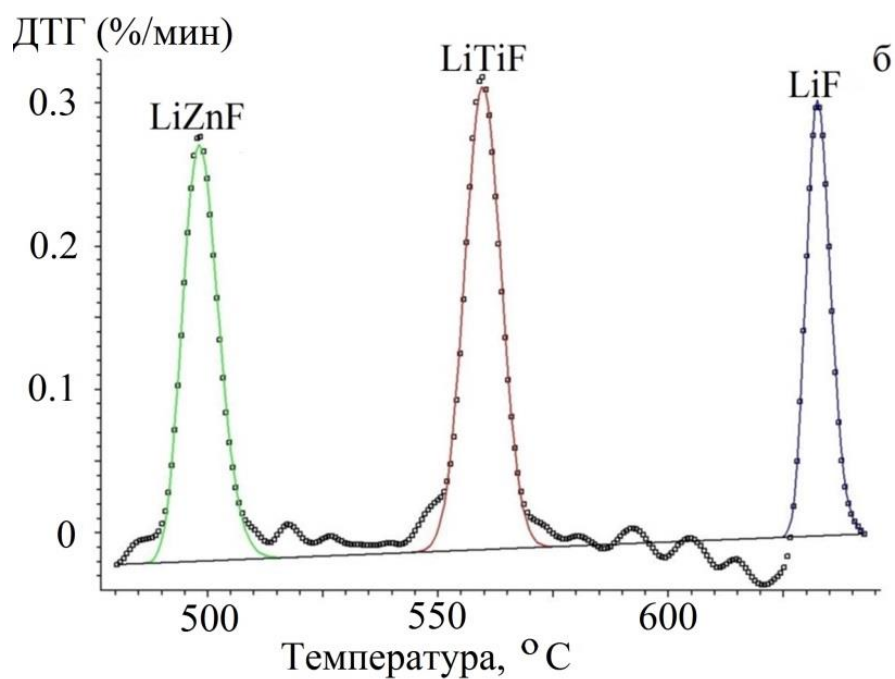
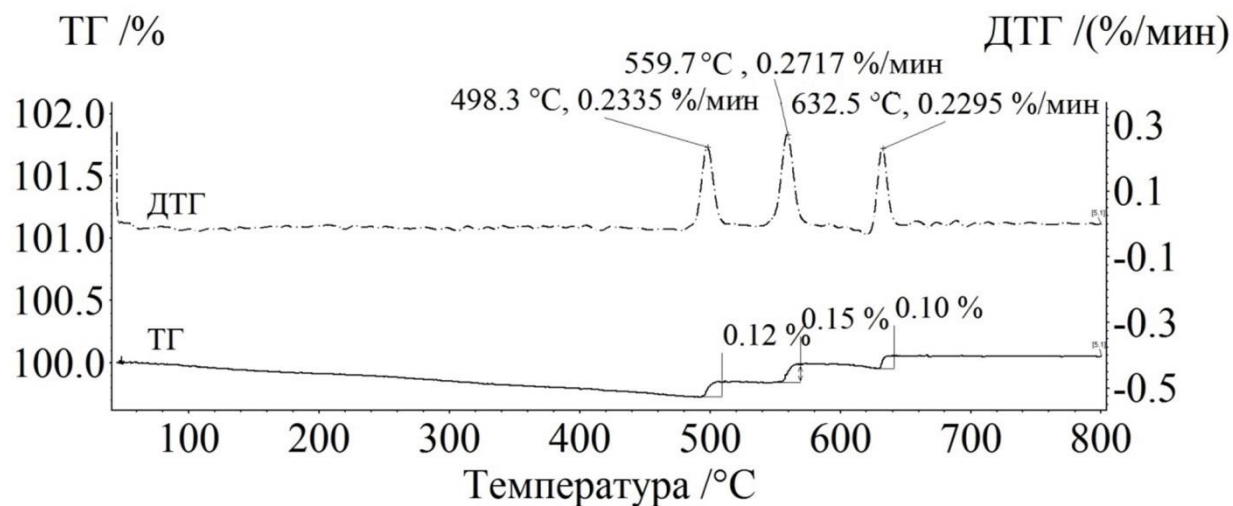


Рисунок 4.5 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiFe}_5\text{O}_8$  в весовом соотношении 33.3х33.3х33.3 (а) и результат разложения ДТГ кривой (б)

а

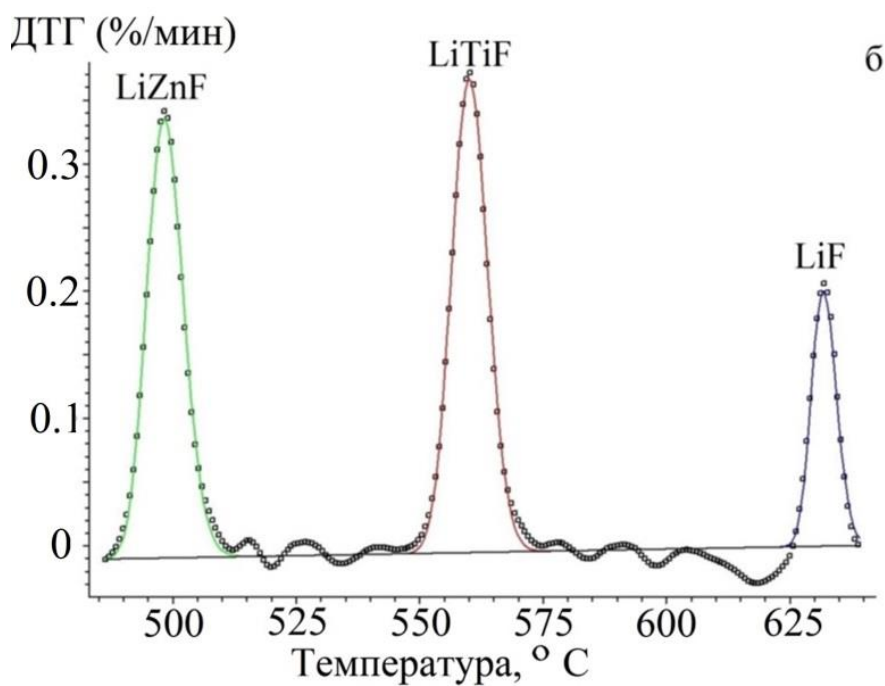
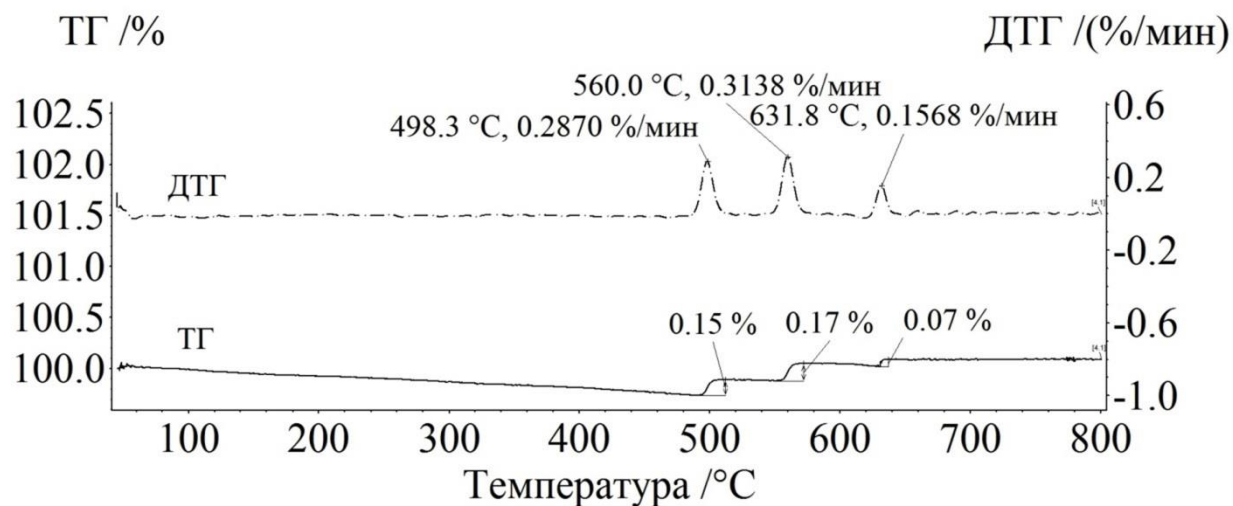


Рисунок 4.6 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiFe}_5\text{O}_8$  в весовом соотношении 40х40х20 (а) и результат разложения ДТГ кривой

(б)

а

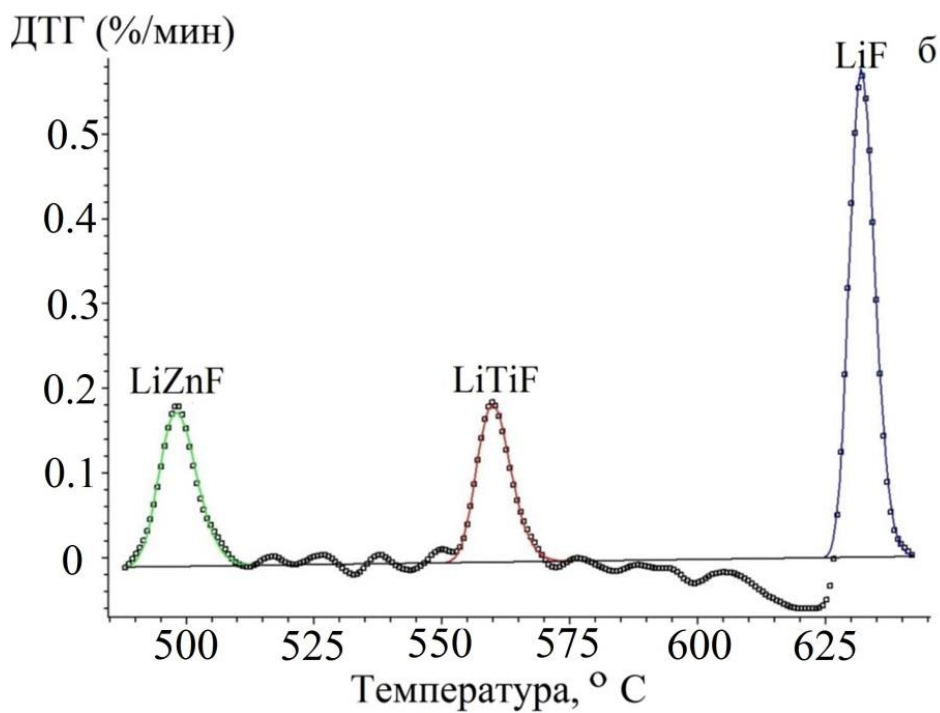
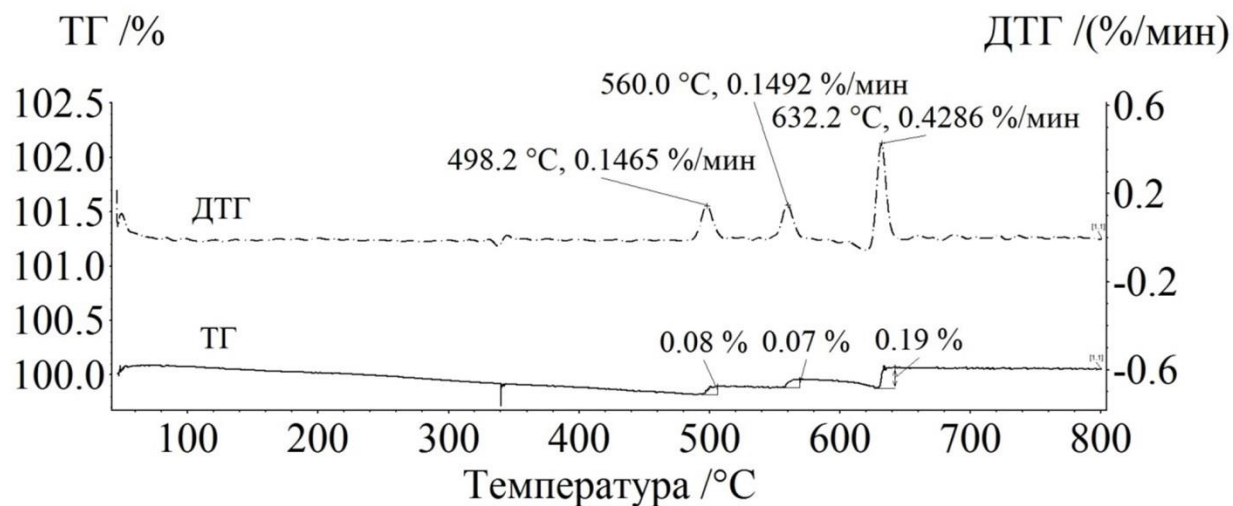


Рисунок 4.7 – ТГ/ДТГ кривые для смеси  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 + \text{LiFe}_5\text{O}_8$  в весовом соотношении 20x20x60 (а) и результат разложения ДТГ кривой (б)

Таблица 4.1 – Результаты разложения ДТГ кривых

Смесь	Состав	Фактическая концентрация	Расчетная концентрация по калибровочным кривым	Результат разложения площади ДТГ пиков
		%	%	%
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	LiZnF	50	50	55.2
	LiF	50	46	44.8
$\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	LiTiF	50	55	53.2
	LiF	50	45	46.8
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	LiZnF	30	27	31.3
	LiTiF	70	73	68.7
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	LiZnF	70	73	73.1
	LiTiF	30	27	26.9
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	LiZnF	33.3	32	35.2
	LiTiF	33.3	36	34.1
	LiF	33.3	32	30.7
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	LiZnF	40	35	40.5
	LiTiF	40	44	42.1
	LiF	20	21	17.4
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{LiFe}_5\text{O}_8$	LiZnF	20	20	24.7
	LiTiF	20	21	22.8
	LiF	60	55	52.5

В соответствии с результатами, показанными на вышеприведенных рисунках, были построены зависимости концентрации ферритовых фаз в композиционных смесях от величины наблюдаемых весовых изменений. Данные

зависимости представлены на рисунке 4.15, из которых видно линейное увеличение концентрации ферритов от высоты весового скачка на ТГ кривой. Подобные графики можно использовать как калибровочные кривые для количественного определения фазового состава композиционных ферритовых смесей.

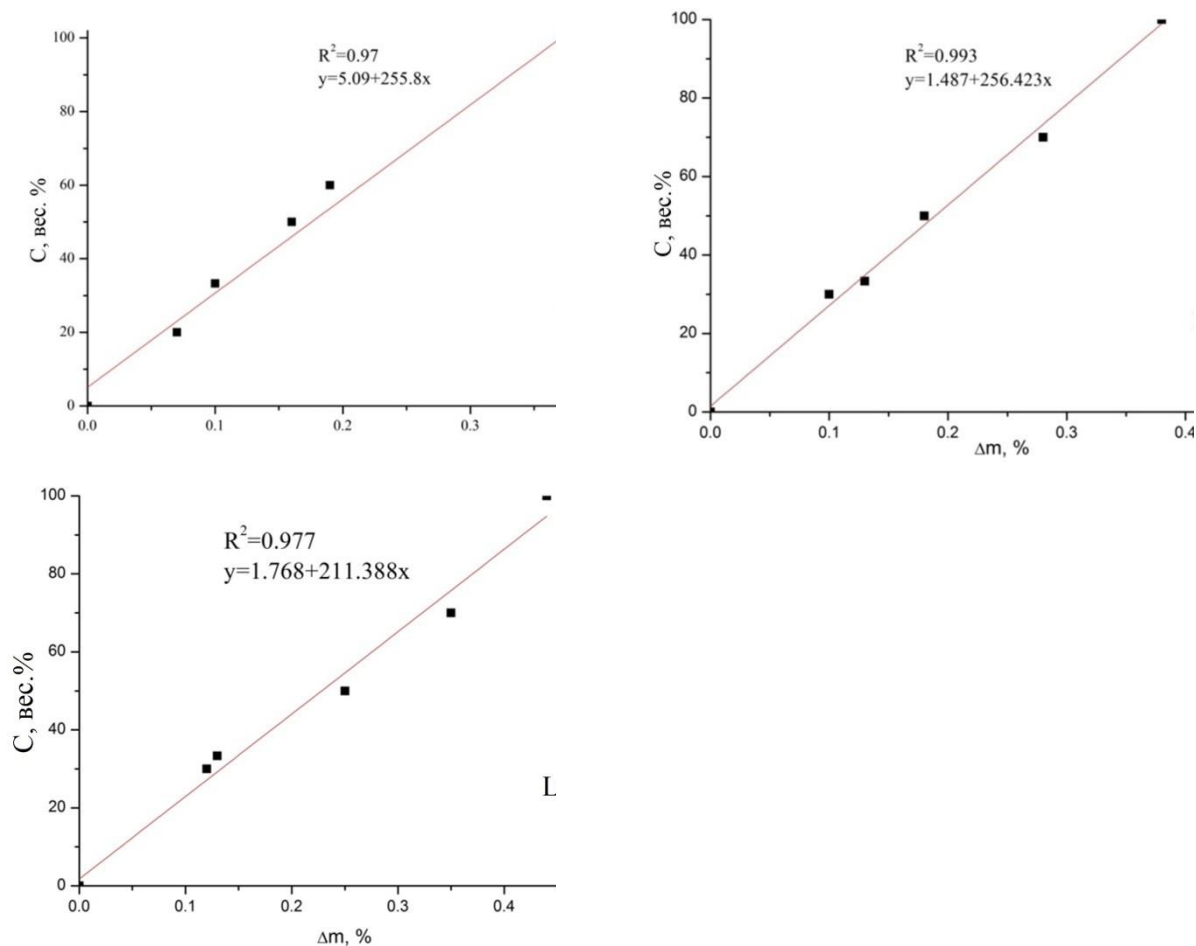


Рисунок 4.15 – Зависимость концентрации ферритовой фазы в композиционных смесях от величины весового изменения при температуре Кюри (символы – экспериментальные точки, кривые – аппроксимация)



Сравнивая величины, приведенные в таблице 4.1, можно сделать вывод, что экспериментальная ошибка при определении фазовой концентрации по полученным калибровочным кривым составляет не более 10 %. Поэтому, используя заранее полученные калибровочные кривые для однофазных ферритов, можно оценить концентрации этих ферритов в составном образце, состоящем из нескольких ферритных фаз.

Результат разложения ДТГ кривых показал, что площадь каждого пика близка по значению к весовому содержанию соответствующей ферритовой фазы. В этом случае ошибка измерения также составляет не более 10 %.

## **4.2 Термомагнитометрический анализ ферритов, полученных при различных технологических режимах**

В Главе 3 пособия было показано, что ферриты, полученные при разных температурах и времени синтеза, характеризуются разной степенью гомогенности по фазовому составу. В настоящем разделе показана возможность количественного определения фазового состава таких ферритов с помощью термомагнитометрического анализа, основанного на математическом разложении пиков на ДТГ кривой.

Разложение, как и в предыдущем разделе, проводилось в программной среде «Peak Separation». Данные, полученные при разложении ДТГ пиков, сравнивались с результатами рентгенофазового анализа, которые были приведены ранее в Главе 3 диссертации.

### **4.2.1 Анализ литий-цинковых ферритов**

Литий-цинковые ферриты были получены термическим синтезом при температуре 800 °С, как без промежуточного помола, так и применением многократных помолов.

На рисунках 4.16–4.19 приведены результаты разложения сложных ДТГ кривых для образцов на основе литий-цинкового феррита состава  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  с заданным значением  $x_{\text{Zn}}=0.2$ , которые были синтезированы при различных технологических режимах.

Как видно из рисунка 4.16, ДТГ кривая обладают сложной структурой. При температуре 625 °С наблюдается хорошо отделимый пик высокой интенсивности, температура которого соответствует температуре Кюри чистого литиевого феррита. В температурном диапазоне от 475 °С до 600 °С наблюдаются пики, соответствующие литий-замещенным ферритам с различным содержанием цинка, образовавшиеся на этапе синтеза. Таким образом, количество пиков на ДТГ кривой, которая является производной кривой ТГ, характеризует количество доминирующих в образце магнитных фаз.

С ростом количества итераций помолов и перемешиваний происходит уменьшение интенсивности пика для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (рис. 4.17) и вместе с тем происходит увеличение интенсивности пика, соответствующий литий-цинковому ферриту с  $T_c \sim 480$  °С (рис. 4.18 и 4.19). Также наблюдается уменьшение температурного диапазона, на котором наблюдаются пики.

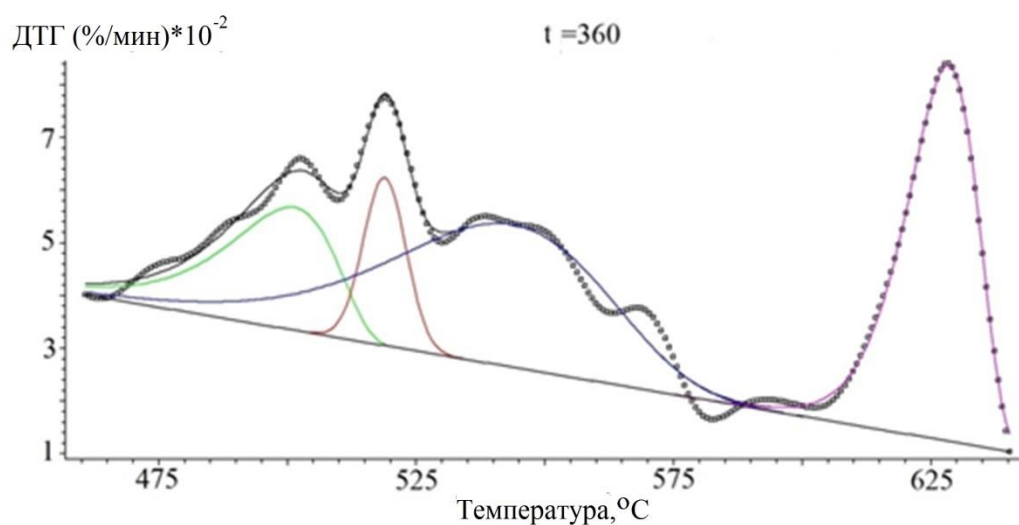


Рисунок 4.16 – Разложение ДТГ кривой для литий-цинкового феррита, синтезированного в течение 360 минут без добавления промежуточных операций помола и перемешивания

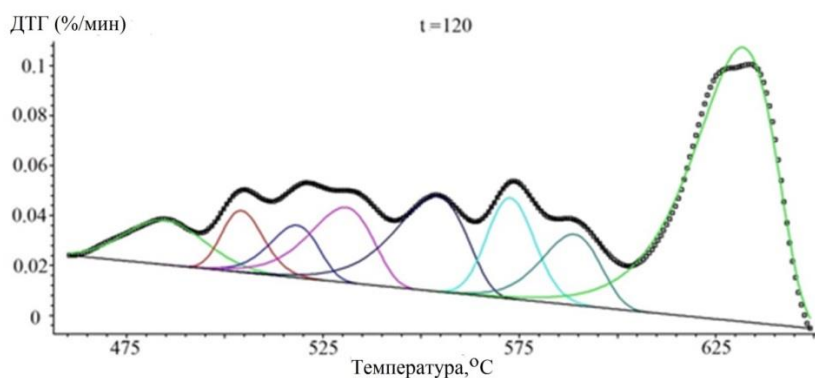


Рисунок 4.17 – Разложение ДТГ кривой для литий-цинкового феррита, синтезированного в течение 120 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания

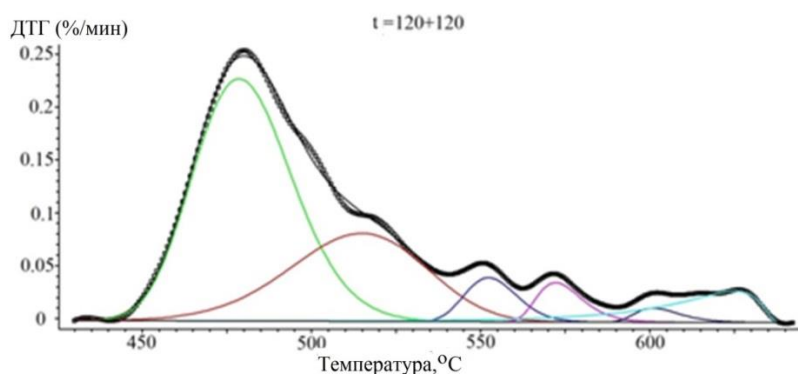


Рисунок 4.18 – Разложение ДТГ кривой для литий-цинкового феррита, синтезированного в течение 240 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания через 120 мин обжига

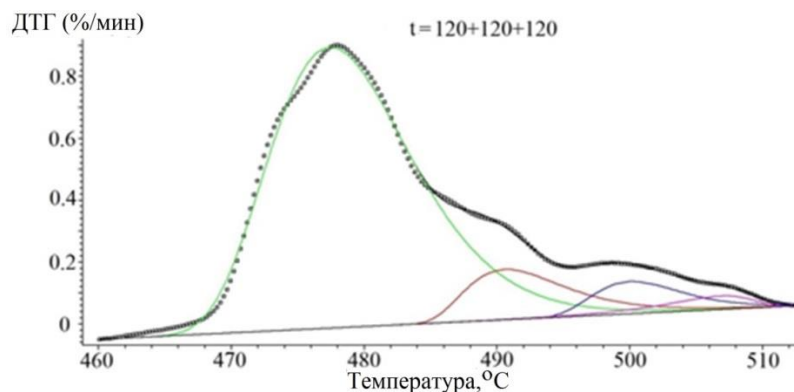


Рисунок 4.19 – Разложение ДТГ кривой для литий-цинкового феррита, синтезированного в течение 360 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания через 120 мин обжига

Температурное положение и площадь для каждого пика, определенному при математическом разложении сложного ДТГ пика в программе «Peak Separation»,

приведены в таблице 4.2. Фазовый состав определялся по температурному положению каждого пика, соответствующему температуре Кюри магнитной фазы с содержанием цинка, определенному из концентрационной зависимости, представленной на рис. 3.27.

Таблица 4.2 – Результаты разложения ДТГ кривой для образцов литий-цинковых ферритов

Время синтеза, мин	№ пика	Положение пика, °С	Площадь пика, %	Расчетная концентрация $X_{Zn}$
360	1	501.28	17.551	0.16
	2	518.83	8.837	0.14
	3	543.68	39.267	0.1
	4	628.35	34.345	0
120	1	484.55	6.708	0.19
	2	504.2	4.793	0.16
	3	518.36	4.849	0.14
	4	530.8	9.213	0.12
	5	553.96	13.2	0.09
	6	572.67	8.986	0.06
	7	588.96	7.902	0.04
	8	631.89	44.351	0
120+120	1	478.6	56.27	0.19
	2	514.9	21.16	0.14
	3	552.3	8.32	0.09
	4	572.1	8.04	0.06
	5	601.1	1.72	0.2
	6	625.1	4.49	0
120+120+120	1	477.9	81.091	0.2
	2	490.54	10.544	0.18
	3	499.97	5.931	0.16
	4	506.82	2.434	0.15

Результаты РФА анализа представлены в таблице 4.3. При анализе фазового состава образцов использовались карточки литий-цинковых ферритов.

Таблица 4.3 – Результаты рентгенофазового анализа для образцов литий-цинковых ферритов

Время синтеза, мин	Расчетная фаза	Содержание фазы, вес. %
360	$\text{Li}_{0.495}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}_{2.495}\text{O}_4$	11
	$\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$	72
	$\text{Li}_{0.39}\text{Zn}_{0.22}\text{Fe}_{2.39}\text{O}_4$	17
120	$\text{LiFe}_5\text{O}_8$	20
	$\text{Li}_{0.445}\text{Zn}_{0.11}\text{Fe}_{2.445}\text{O}_4$	29
	$\text{Li}_{0.355}\text{Zn}_{0.29}\text{Fe}_{2.355}\text{O}_4$	51
120+120	$\text{Li}_{0.485}\text{Zn}_{0.03}\text{Fe}_{2.485}\text{O}_4$	7
	$\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$	84
	$\text{Li}_{0.395}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_{2.395}\text{O}_4$	9
120+120+120	$\text{Li}_{0.46}\text{Zn}_{0.08}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_4$	20
	$\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$	80

Можно заметить, что математическая обработка ДТГ кривых позволяет более строго определять температуры магнитных фазовых переходов и тем самым более полно характеризовать фазовый состав образца, по сравнению с РФА анализом. Полученные значения площадей пиков (табл. 4.2) можно сопоставить с количественным содержанием фаз в феррите, как это было показано в предыдущем разделе. Напротив, результат РФА анализа во многом определяется наличием полной картотеки рентгенограмм эталонных образцов.

#### 4.2.2 Анализ литий-титановых ферритов

Литий-титановые ферриты были получены термическим синтезом при температуре 1000 °С, как без промежуточного помола, так и применением многократных помолов.

На рисунках 4.20–4.23 приведены результаты разложения сложных ДТГ кривых для образцов на основе литий-титанового феррита состава  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  с заданным значением  $x_{\text{Ti}}=0.3$ , которые были синтезированы при различных технологических режимах.

Как видно из рисунка 4.20, ДТГ кривая имеет широкий сложный пик, который можно разделить на несколько простых пиков с помощью математического моделирования. Каждый отдельный пик характеризует температуру Кюри отдельной магнитной фазы, которая образовалась в образце во время синтеза.

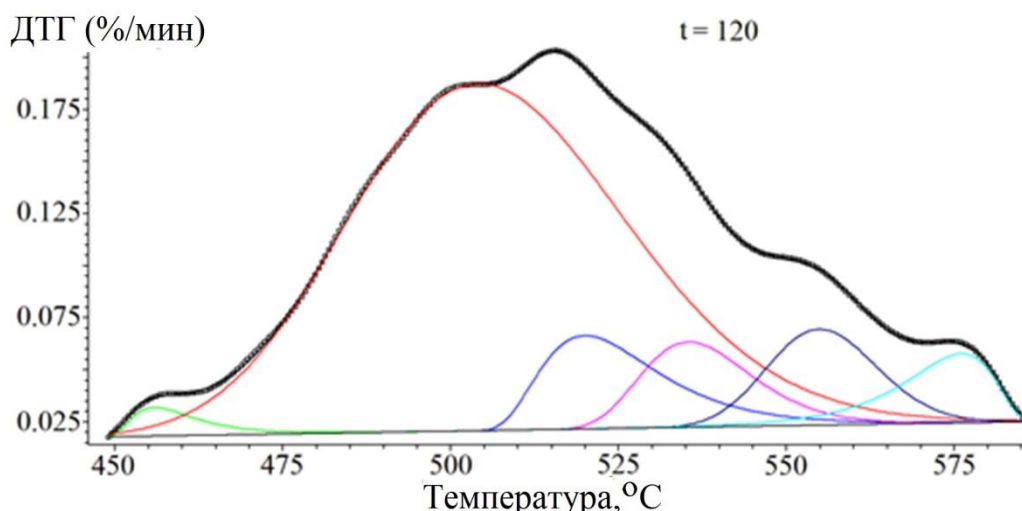


Рисунок 4.20 – Разложение ДТГ кривой для литий-титанового феррита, синтезированного в течение 120 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания

Как было установлено ранее, температура Кюри гомогенного по фазовому составу литий-титанового феррита с содержанием титана  $x_{\text{Ti}}=0.3$  составляет  $T_c=489.6$  °С. Поэтому, как следует из наблюдаемого температурного диапазона

сложного ДТГ пика (рис. 4.20), в таком образце во время синтеза сформировался целый набор литий-замещенных ферритовых фаз с различным содержанием титана с температурами Кюри, близкими к ферриту с  $x_{Ti}=0.3$ . Результат разложения сложной ДТГ кривой на составляющие представлен в таблице 4.4. Там же приведены результаты для всех остальных образцов литий-титанового феррита, синтезированных в различных технологических режимах. Результаты РФА анализа представлены в таблице 4.5. При анализе фазового состава образцов использовались карточки литий-титановых ферритов.

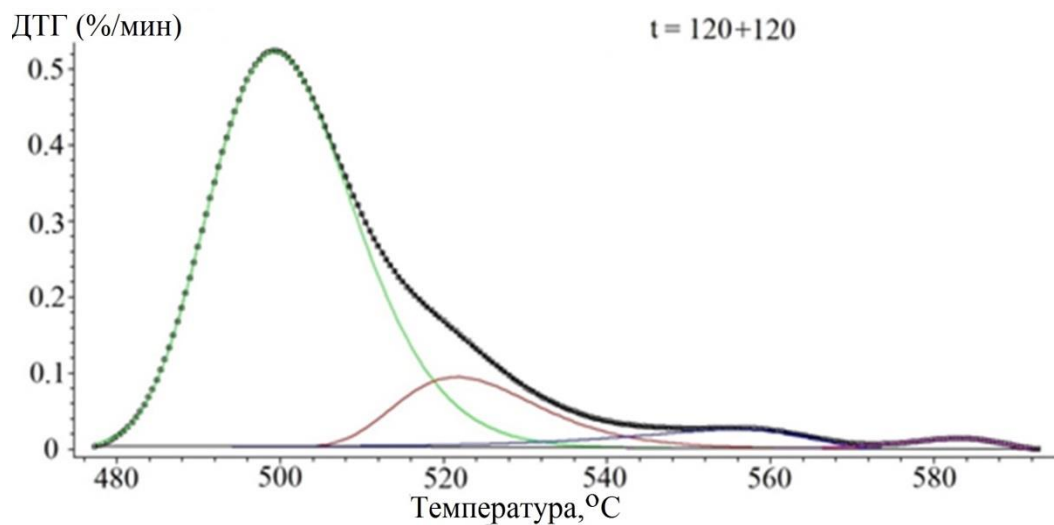


Рисунок 4.21 – Разложение ДТГ кривой для литий-титанового феррита, синтезированного в течение 240 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания через 120 минут обжига

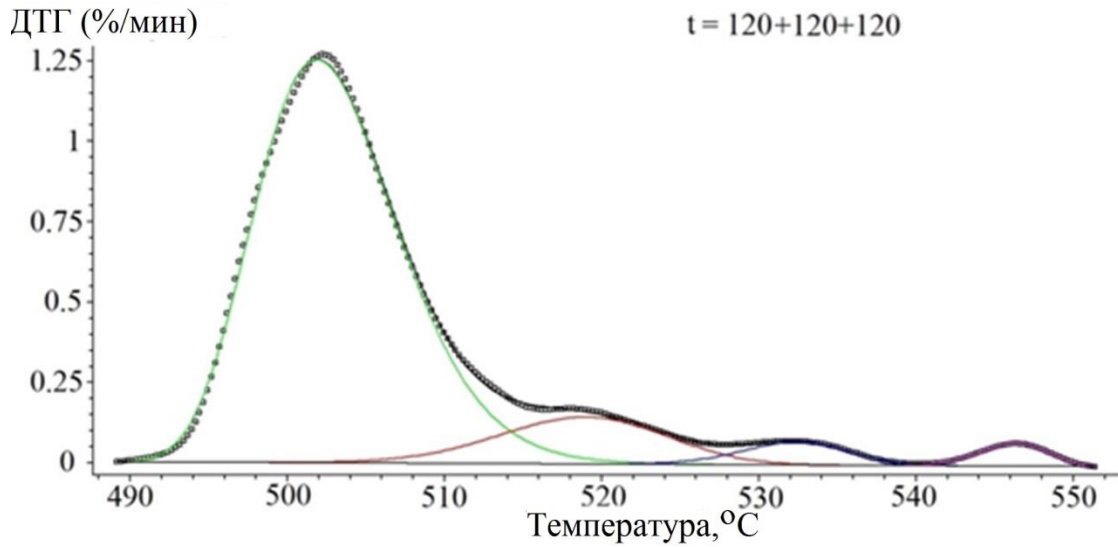


Рисунок 4.22 – Разложение ДТГ кривой для литий-титанового феррита, синтезированного в течение 360 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания через каждые 120 минут обжига

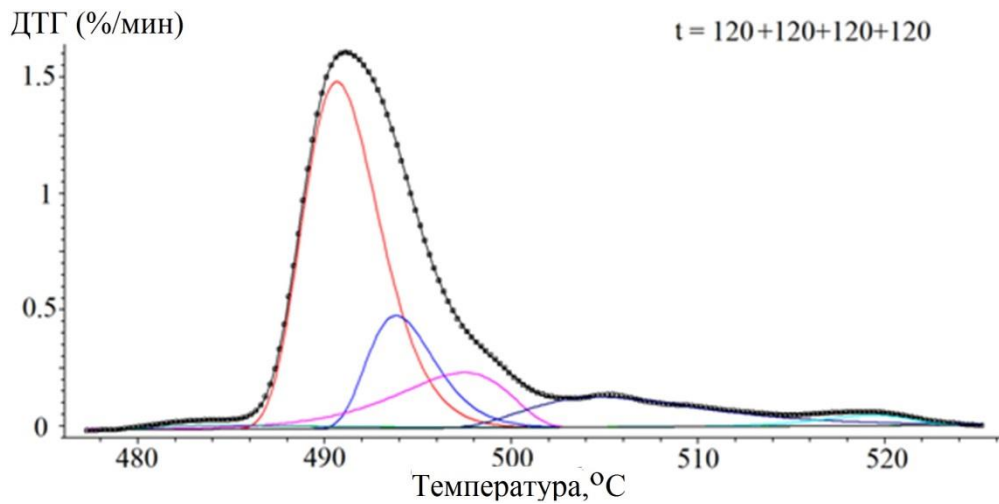


Рисунок 4.23 – Разложение ДТГ кривой для литий-титанового феррита, синтезированного в течение 480 минут с добавлением промежуточной операции помола и перемешивания через каждые 120 минут обжига



Таблица 4.4 – Результаты разложения ДТГ кривой для образцов  
литий-титановых ферритов

Время синтеза, мин	№ пика	Положение пика, °С	Площадь пика, %	Расчетная концентрация $X_{Ti}$
120	1	455.1	5.0	0.39
	2	503.6	34.6	0.29
	3	518.0	16.7	0.26
	4	536.7	14.2	0.22
	5	557.1	16.4	0.18
	6	578.5	13.1	0.14
120+120	1	500.2	65.2	0.3
	2	522.4	22.7	0.25
	3	556.5	12.1	0.18
120+120+120	1	502.9	64.1	0.29
	2	519.1	14.6	0.26
	3	533.6	11.2	0.23
	4	546.8	10.1	0.21
120+120+120+120	1	489.1	44.7	0.32
	2	493.8	18.6	0.31
	3	498.2	15.8	0.3
	4	505.1	14.5	0.29
	5	519.1	6.4	0.26

Таблица 4.5 – Результаты рентгенофазового анализа для образцов литий-титановых ферритов

Количество помолов и перемешиваний	Расчетная фаза	Содержание фазы, вес. %
120	$\text{Li}_{0.525}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{2.425}\text{O}_4$	22
	$\text{Li}_{0.59}\text{Ti}_{0.18}\text{Fe}_{2.23}\text{O}_4$	14
	$\text{Li}_{0.68}\text{Ti}_{0.36}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$	64
120+120	$\text{Li}_{0.585}\text{Ti}_{0.17}\text{Fe}_{2.245}\text{O}_4$	34
	$\text{Li}_{0.67}\text{Ti}_{0.34}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$	64
120+120+120	$\text{Li}_{0.63}\text{Ti}_{0.26}\text{Fe}_{2.11}\text{O}_4$	87
	$\text{Li}_{0.655}\text{Ti}_{0.31}\text{Fe}_{2.035}\text{O}_4$	13
120+120+120+120	$\text{Li}_{0.64}\text{Ti}_{0.28}\text{Fe}_{2.08}\text{O}_4$	40
	$\text{Li}_{0.655}\text{Ti}_{0.31}\text{Fe}_{2.035}\text{O}_4$	60

Идентификация фаз методом РФА показала наличие во всех образцах переходных фаз литий-титановых ферритов с различным содержанием титана. Однако, по сравнению с РФА методом, термомагнитометрический анализ наиболее полно характеризует фазовый состав образцов.

#### 4.3 Разработка программного обеспечения для проведения фазового анализа по результатам термомагнитометрии

В разделе 4.1 пособия по результатам термомагнитометрических измерений была получена прямая корреляция между площадью измеряемого пика ДТГ и фазовым составом ферритовых образцов. Как было показано в предыдущем разделе, лицензионная программа «Peak Separation» позволяет лишь раскладывать сложные кривые на составляющие, что сильно ограничивает её применение для определения фазового состава ферритовых образцов. Поэтому для подобных исследований был разработан программный продукт, включающий в себя математическое моделирование сложных пиков ДТГ и определение по

результатам моделирования количественного фазового состава исследуемых образцов.

### 4.3.1 Математический аппарат

Разложение сложных пиков ДТГ, возникающих при магнитно-фазовых переходах магнитных материалов вблизи температуры Кюри проводилось с использованием математического интегрирования. В качестве метода математического интегрирования был выбран метод центральных прямоугольников.

На рисунке 4.24 представлено схематическое изображение разложения пика ДТГ. Как видно из рисунка, сложный пик разлагается на несколько слитых воедино прямоугольников, расположенных на температурном интервале от 515 °С до 640 °С.

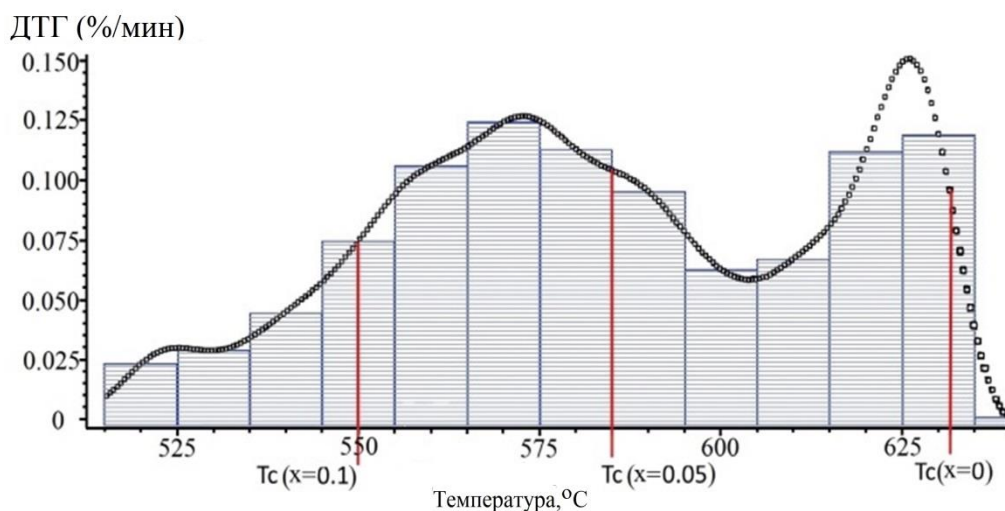


Рисунок 4.24 – Схематическое изображение разложения пика ДТГ

Прямыми линиями обозначены температуры Кюри с шагом  $X_{Zn,Ti}=0.05$ , которые получены из уравнения аппроксимирующей прямой, приведенной в Главе 3. Температурный диапазон каждой из магнитных фаз определяется с помощью полуширины пиков контрольных образцов. Таким образом, вся температурная шкала разбивается на участки, соответствующие стехиометрическому составу литий-замещенных феррошпинелей.

Рассмотрим подробнее математический аппарат. Кривая ДТГ это таблично заданная функция на отрезке  $[a;b]$  (где  $a$  – начало фрагмента кривой ДТГ,  $b$  – окончание фрагмента). Отрезок  $[a;b]$  разбивается на равные отрезки с шагом  $h=0.0001$ . Тогда, приближенное значение площади расчетного пика является интегральной суммой:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^n f(\xi_i) \cdot (x_i - x_{i-1}), \quad (4.1)$$

где  $n = \frac{(b-a)}{h}$  является шагом разбиения,  $\xi$  – точка в интервале  $[x_{i-1}; x_i]$ .

В случае расчета площадей пиков методом центральных прямоугольников в качестве точки  $\xi$  используется середина элементарного отрезка  $[x_{i-1}; x_i]$ , то есть  $\xi_i = x_{i-1} + \frac{h}{2}$ , тогда приближенное равенство (4.1) можно записать в виде:

$$\int_a^b f(x)dx \approx h \cdot \sum_{i=1}^n f\left(x_{i-1} + \frac{h}{2}\right), \quad (4.2)$$

это и будет расчетная формула срединных прямоугольников.

Очевидно, что точность расчета площади пика напрямую зависит от шага интегрирования, но кривая ДТГ задана таблично, и рассчитать значение функции  $f(x)$  в узлах  $\xi_i = x_{i-1} + \frac{h}{2}$  возможно только с использованием численного интерполирования. В качестве метода численного интерполирования использовался интерполяционный многочлен Ньютона, который является разностным аналогом формулы Тейлора разложения функции в ряд и имеет вид:

$$P_n(x) = f(x_0) + (x - x_0)f(x_0, x_1) + (x - x_0)(x - x_1)f(x_0, x_1, x_2) + \dots \quad (4.3)$$

В многочлене (4.3)  $f(x_0, x_1)$  и  $f(x_0, x_1, x_2)$  являются разделенными разностями первого и второго порядков соответственно и рассчитываются по формулам:

$$f(x_i, x_{i+1}) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \quad (4.4)$$

$$f(x_0, x_1, x_2) = \frac{f(x_2, x_3) - f(x_1, x_2)}{x_2 - x_0} \quad (4.5)$$

Можно увидеть, что разделенная разность второго порядка вычисляется через две разделенные разности первого порядка.

### 4.3.2 Описание программы для проведения фазового анализа термогравиметрическим методом

Разработанная программа предназначена для автоматической обработки термогравиметрических кривых с целью получения количественного фазового состава. Интерфейс программы представлен на рисунке 4.25.

Работа с программой начинается с загрузки термогравиметрической кривой в формате текстового файла, в котором записаны температура и изменение веса исследуемого материала. Термогравиметрическая кривая загружается в своем исходном виде без дополнительной обработки (сглаживание, обрезание и т.д.).

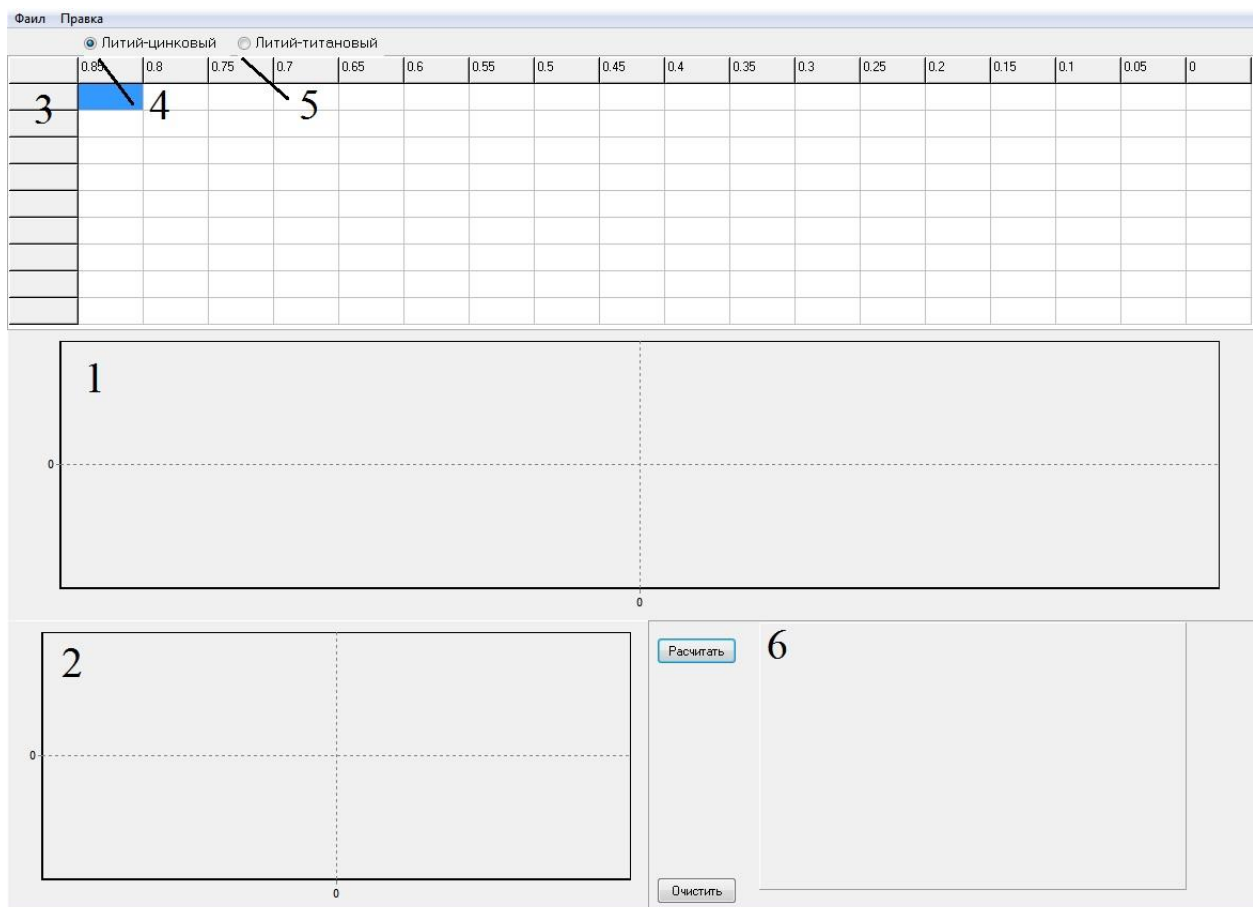


Рисунок 4.25 – Интерфейс программы

После загрузки файла ТГ кривой в рабочей области программы на участке 1 формируется изображение рассчитанной первой производной кривой ТГ, т.е. ДТГ кривой.

После построения рисунка в области кривой ДТГ появляются две прямые линии синего и красного цветов. С помощью мышки эти ползунки передвигаются, и выделяется тот участок кривой, на котором необходимо рассчитать площадь ДТГ кривой. Как только фрагмент будет выделен, он появится в рабочей области 2 (рис. 4.25) в увеличенном масштабе. Это сделано для того, чтобы можно было более точно увидеть выделяемые границы и при необходимости их подкорректировать.

Кроме того, в верхней части программы имеются два Checkbox-а (рис.4.25, области 4 и 5). Их функция заключается в следующем. При расчете площадей используются значения температуры Кюри и полуширины пиков ДТГ, приведенных в разделе 3.1.3 диссертации. Для литий-цинкового и литий-титанового ферритов эти диапазоны пересекаются. Таким образом, Checkbox выполняет роль определителя, чтобы понимать какой именно литий-замещенный феррит исследуется.

Для начала расчета необходимо нажать на кнопку «Расчет». После нажатия происходит расчет площади выделенного интервала, а в случае если интервал не был выбран, расчет будет производиться по всей кривой. Результаты расчета заносятся в таблицу (рис.4.25, область 3).

В области 6 рабочей программы генерируется круговая диаграмма, которая соотносит рассчитанные фазы по процентному соотношению.

На рисунке 4.26 показан пример результатов расчета фазового состава образца, состоящего из механической смеси порошков литий-цинкового, литий-титанового и литиевого ферритов.

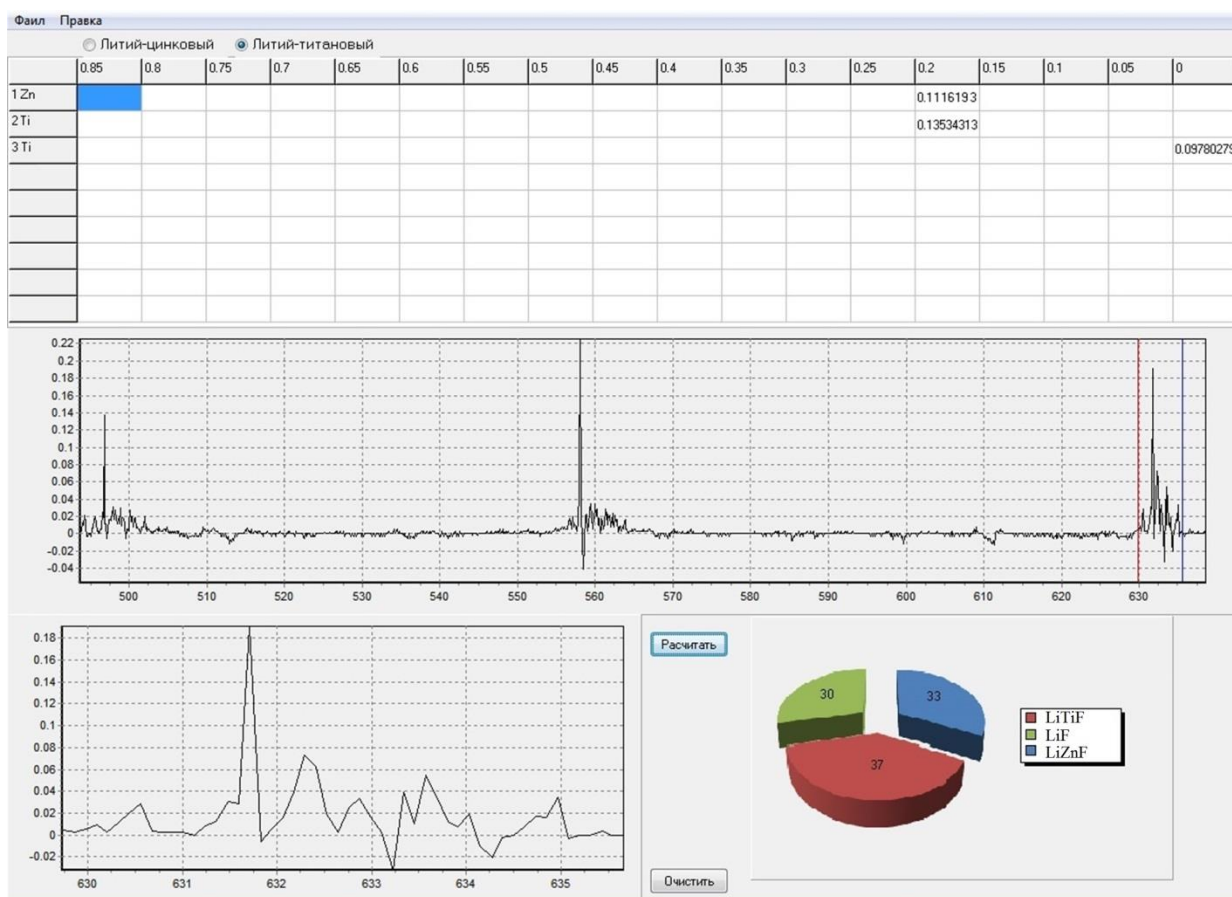


Рисунок 4.26 – Пример блока программы для анализа смеси  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_{4+} \text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$

После окончания процедуры фазового анализа предусмотрена возможность импортирования полученных данных (результаты разложения, круговая диаграмма) в документы Microsoft Word или Excel.

#### 4.4 Методика проведения оценки фазового состава термомагнитометрическим методом

На рисунке 4.27 показана схема проведения фазового анализа сложных магнитных материалов. На первом этапе проведения фазового анализа необходимо определить возможные немагнитные фазовые включения, в том числе возможное наличие исходных реагентов. На данном этапе используется метод рентгенофазового анализа. Расшифровка рентгенограмм осуществляется с использованием эталонных карточек всех компонентов используемых в ходе производства ферритов. Такой подход позволяет из общего состава смеси

исключить немагнитные фазовые включения, детектирование которых невозможно методом термомагнитометрии.

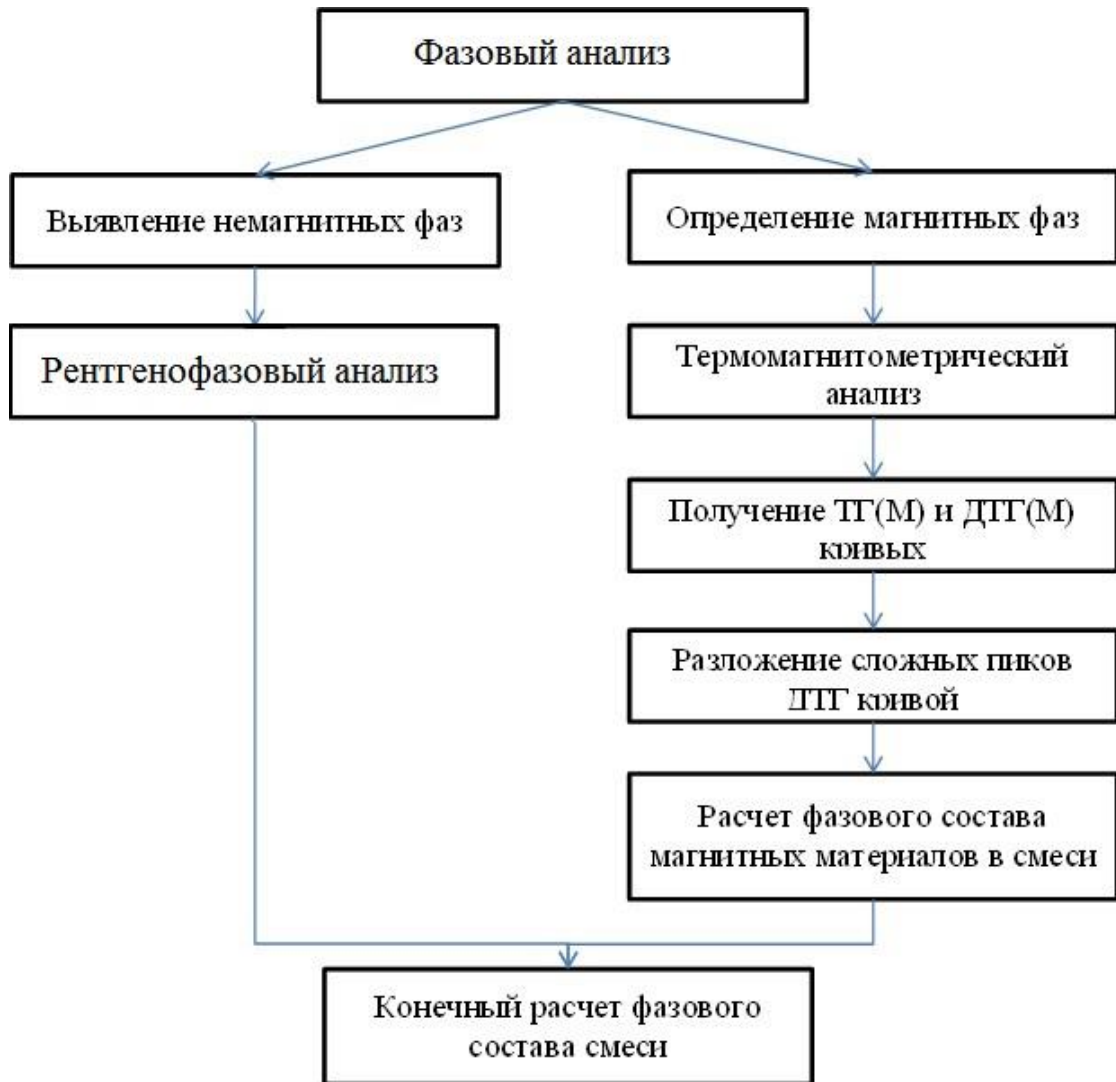


Рисунок 4.27 – Схема проведения фазового анализа сложных магнитных материалов

Термогравиметрический анализ проводится в поле постоянных магнитов расположенных разноименными полюсами на внешней стороне измерительной ячейки. Нагревание происходит в режиме линейного нагрева до температур выше температуры Кюри магнитных фаз, образование которых возможно в исследуемом материале. На данном этапе необходимо получить экспериментальные ТГ кривые.

Термомагнитометрические кривые анализируются на наличие магнитофазовых переходов, при которых наблюдается скачкообразное изменение



веса и при их наличии можно говорить о качественном присутствии магнитных фаз в составе исследуемого материала.

Для определения количественного содержания фаз, полученная деривативная кривая раскладывается на составляющие с помощью разработанной программы. В программу загружается ТГ кривая в исходном состоянии без использования сглаживания. Происходит расчет площадей пиков в диапазоне температур в соответствии с полушириной пиков контрольных образцов. После полученного значения площадей пиков, каждый отдельный пик соотносится с суммой всех площадей для вычисления процентного содержания фазы соответствующего пика ДТГ.

Заключительным этапом определения фазового состава является расчет полного фазового состава с включением немагнитных фаз полученных на этапе рентгенофазового анализа.

#### **4.5 Выводы по Главе 4.**

1. Проведен термомагнитометрический анализ магнитных фазовых переходов в композиционных смесях, состоящих из нескольких ферритовых порошков гомогенных по фазовому составу. Получены зависимости концентрации ферритовых фаз в композиционных смесях от величины наблюдаемых весовых изменений при термомагнитометрических измерениях. Экспериментальная ошибка при определении фазовой концентрации по полученным зависимостям составляет не более 10 %.

2. Разработан метод количественного контроля фазового состава ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов при термогравиметрических измерениях в магнитном поле.

3. Разработана программа, позволяющая на основе результатов полученных из термического анализа проводить количественную оценку фазового состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в пособии теоретических и экспериментальных исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что дополнительным и более точным по сравнению с рентгенофазовым анализом идентификации синтезируемых магнитных фаз является термомагнитометрический метод, основанный на определении температуры Кюри по ДТГ пикам, измеренными как в режиме быстрого нагрева, так и в режиме контролируемого охлаждения образцов в печи термического анализатора.

2. С помощью РФА и ТМ анализов показано, 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.

3. С помощью ТМ анализа для ферритов состава  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , 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.

4. Показано, что термомагнитометрический анализ в магнитном поле 5 Э позволяет идентифицировать литиевые ферритовые магнитные фазы с содержанием не менее чем 0.25–1 вес.% в композиционных порошковых смесях на основе слабомагнитных  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или немагнитных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаз.

5. Измерены параметры намагниченности насыщения литий-замещенных ферритов при различной степени замещения цинка или титана. 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.

6. Показано, что величина весового изменения в области температуры Кюри на термомагнитометрической кривой линейно возрастает с увеличением намагниченности насыщения ферритов.

7. Проведен термомагнитометрический анализ магнитных фазовых переходов в композиционных смесях, состоящих из нескольких ферритовых порошков гомогенных по фазовому составу. Получены зависимости концентрации ферритовых фаз в композиционных смесях от величины наблюдаемых весовых изменений при термомагнитометрических измерениях. Экспериментальная ошибка при определении фазовой концентрации по полученным зависимостям составляет не более 10 %.

8. Разработан метод количественного контроля фазового состава ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов при термогравиметрических измерениях в магнитном поле.

9. Разработана программа, позволяющая на основе результатов полученных из термического анализа проводить количественную оценку фазового состава.

### Список литературы

1. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей / Ж. Бляссе.–М.: Металлургия, 1968. – 184 с.
2. Смит Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962. – 504 с.
3. Ситидзе Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато – М.: Мир, 1964. – 408 с.
4. Физические и физико-химические свойства ферритов: сб. ст. – Минск: Наука и техника, 1975.– 232 с.
5. Авксентьев Ю.И. Физика твердого тела: Структура твердого тела и магнитные явления. Спецпрактикум / Ю. И. Авксентьев, З.К. Золина, и др.; под ред. А.А. Канцельсона, Г.С. Кринчика. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 304 с.
6. Рабкин Л.И. Ферриты. Строение, свойства, технология производства / Л.И. Рабкин, С.А.Соскин, Б.Ш. Энштейн. – Л.: Энергия, 1968. – 384 с.
7. Сафантьевский А.П. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития // Обзор по электронной технике. – 1979. – Сер.6. – Вып. 9. – 30 с.
8. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, 1976. – Т. 1. – 353 с.
9. Физические и физико-химические свойства ферритов: Сборник статей – Минск: Наука и техника, 1966. – 353 с.
10. Жураковский Е.А. Электронные состояния в ферромагнетиках / Е.А. Жураковский, П.П. Киричок. – Киев: Наукова думка, 1985. – 325 с.
11. Neel L. Energie magnetocristalline d'ur macrocristal subdivise on crystallites quadretigues // C. r. Acad. Sci. – 1963. – № 20. – P. 2917-2921.
12. Neel L. Defaults ponctuels dans les solides ferromagnetiques et ordre directional // J. Phys. – 1963. – № 7. – P. 513 – 516.
13. Гудинаф Д.Ж. Теория возникновения областей самопроизвольной намагниченности и коэрцитивной силы в поликристаллических ферромагнетиках / Д.Ж. Гудинаф. – М.: И.Л., 1959. – 70 с.

14. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 367 с.
15. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
16. Globus A. Some physical consideration about the domain wall sine. Theory of magnetization mechanisms // J. Phys. – 1977. – №4. – P.1-15.
17. Paulus M. Properties of Grain Boundaries in Spinel Ferrites // Materials. Sci. Res. N. Y., Plenum. – 1966. – V.3. – №4. – P. 31 – 47.
18. Неель Л. Магнитные свойства ферритов. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм // сб. «Антиферромагнетизм» – М.: ИЛ, – 1956, С. 54 – 58 с.
19. Акулов Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов.– М. Л.: ОНТИ, 1939. – 187 с.
20. Srivastava С.М. Exchange Constants in Spinel Ferrites / С.М. Srivastava, G. Srinivassan, N.G. Nanadigar // Phys. Rev. – 1979. – V. 19. – № 1. – P. 499 – 508.
21. Каганов М.И. Природа магнетизма / М.И. Каганов, В.М. Цукерник. – М.: Наука, 1982. – 192 с.
22. Вонсовский С.В. Ферромагнетизм / С.В. Вонсовский, Я.С. Шур. – М. Л.: ОГИЗ – Гостехиздат, 1948. – 816 с.
23. Kneller E. Ferromagnetismus / E. Kneller – Berlin, Springer Verlag, 1962. – 792 p.
24. Ранкис Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис. – Рига: Зинатие, 1981. – 185 с.
25. Трухин В.И. Самообращение намагниченности природных и синтезированных ферримагнетиков / В.И. Трухин, Н.С. Безаева // Успехи физических наук. – М.: УФН, – 2006. – Т. 176. – №5. С. 507 – 535.
26. Коллонг Р. Нестехиометрия / Р. Коллонг. – М.: Мир, 1974. - 288 с.
27. Варшавский С.Т. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей / С.Т. Варшавский, В.П. Пашенко, А.Н. Мень. – М.: Наука, 1989. – 366 с.

28. Быков Ю.А. Высокотемпературное деформирование и термообработка ферритов / Ю.А. Быков. – М.: Металлургия, 1988. – 568 с.
29. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / В.Д. Пархоменко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1988. – 152 с.
30. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.И. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.
31. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов [и др.] // Справочник – Выпуск первый. Двойные системы. – М.: Наука, 1965. – С. 247 – 250; С. 428 – 429.
32. Горелик С.С. Оптимизация состава, структуры и свойств марганцево-цинковых ферритов / С.С. Горелик, А.С. Гладков, Л.М. Летюк // Электронная техника, Сер.6. – 1980. – №. 7. – С. 44-49.
33. Пат. 1219248 СССР, МКИ В 22 f 1/10. Способ изготовления марганцево-цинковых ферритов // Бюллетень "Изобретения, открытия". 1986. № 11.
34. Балкевич В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
35. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории / В.А. Ивенсен. – М.: Металлургия, 1984. – 70 с.
36. Журавлев Г.И. Основные типы микроструктуры ферритов и пути их реализации / Г.И. Журавлев, Л.А. Голубков, Т.А. Стразова // Порошковая металлургия. – 1990. – №6. – С. 68-73.
37. Савельев И. В. Курс общей физики: в 2 т. / И. В. Савельев – М.: Наука, 1982. – Т.2.
38. Kestern M. Reversible und irreversible Magnetisierungsgänderungen Langs der Hystereschleife// Z. angew. Phys. – 1955. – № 8. – P. 397-407.
39. Verwey E.I. Theory of magnetization mechanisms / E.I. Verwey, E.L. Heilmann // J. Chem. Phys. – 1947. – № 15. – P. 174-178.

40. Калашников С. Г. Электричество / С. Г. Калашников – М.:Наука, 1964. – 666 с.
41. Бойко Н.В. Применение термоанализа для исследования конденсированных сред: учеб. пособие / Н.В. Бойко, И.А. Евстюхина, С.Г. Рудаков. – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.
42. Atkinson A. Diffusion along grain boundaries and dislocations in oxides // Solid State Ionic. – 1984. – V.12. – P. 309-320.
43. Keatch C.J. An Introduction to Thermogravimetry / C.J. Keatch [ed]. – London: Heyden&Son, 1975. – p. 164.
44. Nishiyama A. and Ishida R., Trans. Japan Inst. Metals, 1962. – V.3. – p. 185.
45. Moskalewicz R., Proc. Fourth Int. Conf. on // Thermal Analysis Heyden. London: New York, Rheine, 1975. p. 873.
46. Moskalewicz R. Proc. First European Symp. //Thermal Analysis Heyden. London: Philadelphia, Rheine, 1976. – p. 25.
47. Moskalewicz R., Thermochim. Acta, 1979. – V. 28. – p.229.
48. Уэндландт У. Термические методы анализа./ У. Уэндландт; пер. с англ. В. А. Степанова; под ре. В. А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
49. Исследование температурной зависимости намагниченности ферромагнетиков / О.А. Котельникова [и др.]. – М.:МГУ, 2003. – 23 с.
50. Standards for the calibration of a vacuum thermogravimetric analyzer for determination of vapor pressures of compounds: US 2005/0025212 A1 /0025212 A1 (19) United States Carter et al. (43) Pub. Date: Feb. 3, 2005.
51. Donato Casati, Merate; Fabio Mauri, Bernareggio, both of (IT) Temperature calibration for a thermogravimetric analyzer: Patent N0.: (45) US 6,354,732 B1/ Date of Patent: Mar. 12, 2002.
52. Vlasov V. A. High Energy Effect in Li-Ti-Zn Ferrite Synthesis / V.A. Vlasov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev // 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON), 2015. – p. 4.

53. 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 // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – V. 29. – P. 301 – 303.
54. Горелик С.С. Рентгенографический и электронографический анализ / С.С. Горелик [и др.]. – М.: Металлургия, 1976. - 60 с.
55. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стилл. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
56. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 72 с.
57. Смушков И.В. О возможностях рентгеновского фазового анализа на дифрактометре "Дрон-1" с монохроматором  $LiF$  / И.В. Смушков, В.Ф. Ткаченко // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Ленинградское НПО "Буревестник". – 1975. – вып. 16. – с. 152.
58. Magnetic and dielectric response of cobalt chromium spinel  $CoCr_2O_4$  in the Terahertz Frequency range / V.I. Torgashev [ed] // *Physics of the solid state.* – 2012. – № 2, vol. 54. – P. 350-359.
59. Structural and magnetoelectric properties of  $MFe_2O_4$ -PZT ( $M=Ni, Co$ ) and  $La_x(Ca,Sr)_{1-x}MnO_3$ -PZT multilayer composites / G. Srinivasan [ed] // *Applied physics Material Science & Processing.* – 2004. - vol. 78. – P. 721-728.
60. Комиссарова Т.Е. Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоэлектрических материалов и сырья для них / Т.Е. Комиссарова, А.М. Барсукова. – Донецк: ВНИИ "Реактивэлектрон", 1969. – ч. 2. – 19 с.



*Учебное пособие*

Лысенко Елена Николаевна  
Суржиков Анатолий Петрович

**ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ  
ГОМОГЕННОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Издание подготовлено в авторской редакции*

Подписано к печати 27 декабря 2021 г.  
Ризография. Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Тираж 100 экз. Заказ № 410.

Издательство «Аграф-Пресс»  
634050, г. Томск, ул. Гагарина, 37  
Тел. 8 (3822) 25-24-84

Отпечатано в ООО «Вайар»  
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета  
634034, г. Томск, ул. Советская, 69  
Тел. (3822) 52-98-11  
E-mail: yr529811@mail.ru  
Сайт: yr.tomsk.ru

