

А.Б. Петрова

Е.Н. Лысенко

**РАЗРАБОТКА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО
МЕТОДА КОНТРОЛЯ
ДЕФЕКТНОСТИ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ НАЧАЛЬНОЙ
МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ**

Томск

2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.Б. Петрова, Е.Н. Лысенко

**РАЗРАБОТКА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ
ДЕФЕКТНОСТИ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАЧАЛЬНОЙ
МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ**

Томск – 2022

УДК 320.179.1:666.65(075.8)

ББК 30.36-03я73

ПЗ0

ISBN 978-5-98693-083-1

Петрова А.Б.

ПЗ0 Разработка метода контроля дефектности ферритовой керамики по температурным зависимостям начальной магнитной проницаемости : учебное пособие / А.Б. Петрова, Е.Н. Лысенко. Томск : Аграф-Пресс; Вайар, 2022. – 118 с.

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

Подробно показаны основа и методология разработки метода контроля ферромагнетиков на основе температурной зависимости начальной магнитной проницаемости. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований влияния температурно-временных режимов спекания, диамагнитных добавок и механических нагрузок на физические и магнитные характеристики, а также уровень дефектности ферритовой керамики предложен метод измерения и методика математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости.

Показана высокая чувствительность и эффективность предложенного метода.

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

УДК 320.179.1:666.65(075.8)

ББК 30.36-03я73

Рецензенты

***Доктор технических наук, профессор
А.В. Клименов***

***Кандидат технических наук, доцент
И.В. Плотникова***

ISBN 978-5-98693-083-1

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

© Петрова А.Б., Лысенко Е.Н., 2022

© ООО «Вайар», 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 Анализ методов контроля дефектности ферритовой керамики, основанных на измерении магнитных свойств материала	7
1.1 Ферриты: типы, виды и область применения	7
1.2 Влияние дефектов структуры и механической нагрузки на электромагнитные свойства ферритов	8
1.3 Обзор моделей процессов перемагничивания в поликристаллических ферритах	13
1.4 Методы оценки и контроля дефектности ферритовой керамики, основанные на измерении магнитных свойств материала	22
1.5 Состояние вопроса и задачи исследования	27
1.6 Выводы по Главе 1	38
Глава 2 Методика, используемые в работе	30
2.1 Методика подготовки образцов ферритовой керамики	30
2.2 Методика измерения комплексной магнитной проницаемости	31
2.3 Методика измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости литий-титан-цинковой ферритовой керамики	32
2.4 Методика измерения параметров петли гистерезиса	37
2.5 Методика рентгенофазового анализа	39
2.6 Выводы по Главе 2	40
Глава 3 Разработка метода оценки дефектного состояния литий-титан-цинковой ферритовой керамики с использованием температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости	42
3.1 Аналитическое описание температурного хода начальной магнитной проницаемости	42
3.2 Вывод феноменологического выражения с явной зависимостью начальной магнитной проницаемости от температуры	44

3.3 Зависимость формы кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости от параметров аналитического выражения	49
3.4 Методика математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости	55
3.5 Выводы по Главе 3	60
Глава 4 Экспериментальное апробирование метода оценки дефектного состояния литий-титан-цинковой ферритовой керамики	62
4.1 Исследование влияния режимов спекания на микроструктуру, магнитные свойства и дефектность ферритовой керамики	62
4.2 Исследование влияния диамагнитной добавки оксида алюминия на микроструктуру, магнитные свойства и дефектность ферритовой керамики	73
4.3 Исследование влияния внешней механической нагрузки на параметры температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и дефектности ферритовой керамики	86
4.4 Сравнение методов контроля дефектности ферритовой керамики	99
4.5 Выводы по Главе	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	107

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты являются широко распространенными неметаллическими твердыми магнитными материалами, представляющими собой химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами переходных металлов. Одной из самых обширных областей применения ферритов является разработка и производство СВЧ техники, современных электронных и радиотехнических устройств. В настоящее время СВЧ ферриты используются в качестве магнитных материалов для сердечников бытовой и специальной радиоэлектронной аппаратуры, фазовращателей, элементов фазированных решеток. Такая популярность ферритов обусловлена высокими электромагнитными параметрами, простотой технологии изготовления ферритов, позволяющей получать материалы с различными заданными параметрами. Однако, не смотря на простую технологию изготовления, существует достаточно высокая вероятность появления различного рода дефектов, которые приводят к ухудшению магнитных и физических характеристик ферритовой керамики.

При производстве изделий из ферритовой керамики используются косвенные методы контроля структурных нарушений, позволяющие обнаружить закономерности преобразования дефектности материала и оценивать его гомогенность.

Однако такие методы трудоемки, избирательны к видам дефектов и подходят лишь для регистрации магнитных фаз или контроля фазовой гомогенности в индикаторном режиме.

От таких недостатков свободен распространенный в материаловедении рентгенофазовый метод контроля. Однако он в состоянии обеспечить только контроль фазового состава объекта. Более того и здесь возникают проблемы при изучении многокомпонентных материалов и при наборе фаз с одинаковым типом кристаллической решетки.

Кроме того, электромагнитные свойства ферритов по большей части являются структурночувствительными. Это означает, что магнитное состояние вещества и динамика процессов перемагничивания задаются не только химическим (фазовым) составом материала, но и содержанием дефектов микроструктуры.

В связи с этим, необходим современный высокочувствительный метод дефектоскопии ферромагнитной керамики, включающий возможность контроля всей совокупности дефектов в виде дефектов кристаллической решетки и сопряжения межзеренных границ, химической и фазовой неомогенностью, упругими напряжениями, наличием пор, состоянием доменных границ и других немагнитных включений (интегральная дефектность).

Есть основания предполагать, что основой неразрушающего метода контроля ферритовых изделий, способного от отмеченных недостатков, может служить температурная зависимость начальной магнитной проницаемости (НМП) в интервале температур, включающем точку Кюри.

Такие зависимости могут являться одними из наиболее структурночувствительных и служить для оценки химического и структурного совершенства ферритов. Высокая структурная чувствительность НМП обусловлена малой напряженностью магнитных полей, при которой происходит перестройка доменной структуры в процессе перемагничивания.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТНОСТИ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ, ОСНОВАННЫХ НА ИЗМЕРЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

1.1. Ферриты: типы, виды и область применения

Ферриты представляют собой керамические соединения, состоящие из смеси оксида железа и одного или нескольких других металлов, обладающих ферромагнитными свойствами, которые используются в высокочастотных электрических компонентах, таких как антенны, в СВЧ и радиотехнике. Структуру феррита описывает формула $MeO \cdot Fe_2O_3$. В качестве металла могут выступать такие химические элементы как *Mn*, *Li*, *Ni*, *Fe*, *Co*, *Zn*, *Cd* и другие. Свое название феррит получает по данному химическому элементу, например магниевый феррит, его химическая формула будет представлена как $MnFe_2O_4$.

Ферриты по видам подразделяются на две обширные группы – мягкие магнитные материалы.

Магнитомягкая керамика, также называемая керамическими магнитами, ферромагнитной керамикой и ферритами (мягкими), изготавливается из оксида железа Fe_2O_3 с одним или несколькими двухвалентными оксидами, такими как NiO , MgO или ZnO .

Магнитомягкие ферритовые материалы характеризуются низкими потерями и высокой проницаемостью. Традиционно основными областями применения магнитомягкой керамики являются сердечники трансформаторов и катушки индуктивности.

Магнитотвердые ферриты обладают высокой коэрцитивной силой, изготавливаются из оксида железа, оксида бария или стронция. Из-за низкой стоимости сырья магнитотвердые ферритовые магниты являются самым дешевым типом среди магнитных ферритовых материалов. Магнитотвердые ферриты обладают очень хорошими электроизоляционными эффектами и трудно размагничиваются даже в

сильных внешних магнитных полях. Недостатками являются высокая разрушаемость и низкая прочность на растяжение.

Сверхвысокочастотные (СВЧ) магнитные материалы нашли обширное применение в радиоэлектронике. Так, СВЧ материалы чаще всего используются для производства усилителей, волноводов, преобразователей частоты, фазовращателей и других устройств. К

Ферриты, работающие в высокочастотном диапазоне, обладают особыми свойствами, что может объясняться тем, что удельное электрическое сопротивление ферритов многократно превосходит сопротивление металлических ферромагнетиков. Поскольку ферриты принадлежат к классу полупроводников или диэлектриков, данный факт позволяет практически полностью исключить возникновение вихревых токов при воздействии на них переменного магнитного поля.

На основании проведенного анализа, в качестве объекта для отработки метода контроля была выбрана магнитомягкая литий-титан-цинковая ферритовая керамика, изготовленная по классической керамической технологии. Выбор данного типа ферритовой керамики обусловлен повышением спроса на продукты, изготовленные из высокочастотных магнитных материалов с относительно невысокой стоимостью.

1.2. Влияние дефектов структуры и механической нагрузки на электромагнитные свойства ферритов

Свойства ферритовых материалов, спрогнозированные на основании данных кристаллохимического состава, могут иметь существенные различия с реальными свойствами материалов, используемых на практике. Это может быть обусловлено наличием в исследуемом материале разнообразных дефектов кристаллической структуры. Согласно ГОСТ 15467-79 под дефектом понимается каждое отдельное несоответствие продукции установленным требованиям [1]. Дефекты в ферритовых

материалах, как правило, могут появиться еще на стадии изготовления. Таким образом, целесообразно предусмотреть возможность управления дефектным состоянием материала на ранних стадиях его производства.

Наиболее распространёнными дефектами, встречающимися у ферритовой керамики, являются:

- точечные дефекты [2],
- линейные (одномерные) дефекты [3],
- плоские (двумерные) дефекты [4],
- объёмные (трехмерные) дефекты, к которым можно отнести поры, включения примесных фаз.

Точечные дефекты, представляющие собой локализованные нарушения в идеальном расположении атомов в структуре кристаллической решетки, играют важную роль в определении физических свойств большинства кристаллических веществ. Примеры точечных дефектов представлены на рисунке 1.1.

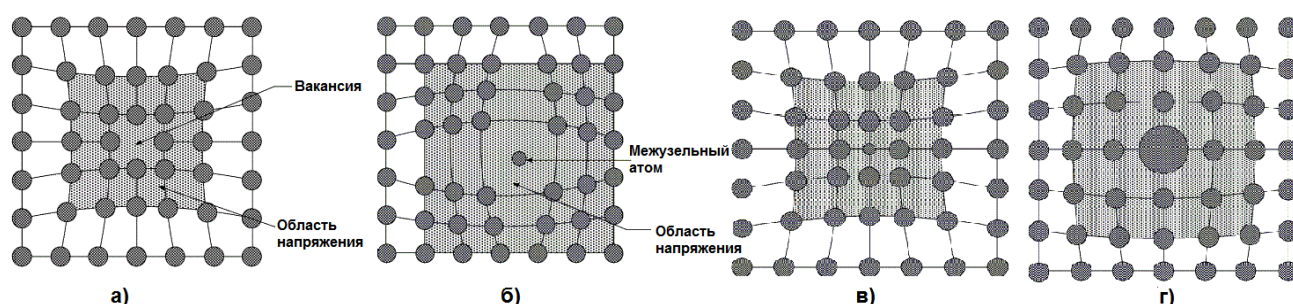


Рисунок 1.1 – Точечные дефекты кристаллической структуры: вакансия (а), межузельный атом (б), дефекты замещения (в, г)

Дефекты вакансии нарушают правильное расположение атомов и вызывают локальное увеличение энергии деформации из-за незначительного смещения в положениях атомов. Такой тип дефекта образуется в процессе охлаждения и затвердевания материала, когда не все атомные участки заполняются атомами, тем самым образуя вакансии. Также такой тип дефектов может образовываться в некоторых материалах при работе в условиях повышенных температур.

Межузельные дефекты образуются, когда атом легирующего или примесного элемента занимает промежуток между атомами кристаллической решетки основного элемента.

Дефекты замещения возникают в случаях, когда исходный атом в узле кристаллической решетки заменяется атомом другого типа.

По сравнению с точечными дефектами, более сложными являются линейные дефекты, к которым относятся дислокации, которые в свою очередь могут быть краевыми и винтовыми. Дислокации наиболее легко перемещаются вдоль плоскостей, имеющих наиболее плотную упаковку атомов. Количество плоскостей скольжения определяется кристаллической структурой материала. Так, в кристаллах с объемноцентрированной решеткой имеется 48 плоскостей скольжения, с гранецентрированной – 12, с гексогональной плотноупакованной – 3 плоскости [5]. Как правило, чем больше плоскостей скольжения, тем выше эффект деформационного упрочнения.

Одним из наиболее распространенных и значимых дефектов керамических материалов, способных оказывать важное влияние на свойства кристаллического твердого тела, являются поры, появление которых обусловлено самим технологическим процессом производства. Возникновение пор обусловлено тем, что система стремится обеспечить минимальную кривизну поверхностей раздела «пора – вещество кристалла».

Поскольку ферриты, как и большинство кристаллических материалов, состоят из нескольких кристаллитов (зерен), связанных вместе на границах зерен, для микроструктуры ферритов одну из ключевых ролей могут играть такие дефекты как межзеренные границы. На этих границах зерен атомная структура двух соединяющихся кристаллических решеток сильно нарушена, поэтому границы зерен обычно имеют высокую энергию и оказывают сильное влияние на многие физические, механические и

функциональные свойства материала. Межзеренные границы, являясь двумерными дефектами кристаллической решетки, могут оказывать влияние на такие процессы, происходящие в материале как диффузия, ползучесть и внутреннее трение.

Границы зерен в реальных материалах часто изогнуты, но для уменьшения внутренней энергии они имеют тенденцию становиться плоскими и могут перестраиваться. На границах зерен находятся примесные атомы, которые зачастую делают границы хрупкими, а также обеспечивают пути для быстрой диффузии или допускают скольжение зерен вдоль границы, приводящее к сверхпластической деформации [6].

Межзеренные границы, имеющие большой угол разориентации, превышающий 15° , подразделяют на два класса – специальные, соседние зерна которых образуют решетку совпадающих узлов, и случайные (общего типа), у которых число общих углов невелико. Особенностью специальных межзеренных границ является наличие вакансий и зернограницных дислокаций с различной подвижностью. Случайные границы характеризуются наличием дальнедействующих полей упругих напряжений, которые отвечают за взаимодействие межзеренных границ с вакансиями и примесными атомами, а также за обогащение ими границ зерен [7]. .

Для ферритов со структурой шпинели характерна независимость энергии активации миграции межзеренных границ от состава материала, без учета влияния включений и пор, обусловленная тем, что характерные показатели процессов роста кристаллитов при рекристаллизации зависят в основном от диффузии ионов кислорода, в то время как ферриты, обладающие шпинельной структурой решетки этих ионов в первом приближении можно считать подобными [8. 9]. .

Следует отметить, что микроструктура ферритов, произведенных с использованием классической керамической технологии, характеризуется

следующими ключевыми показателями: средним размером зерен, степенью разнотерности, различными видами пористости, наличием и характером распределения включений примесных фаз, степенью неуравновешенности натяжения границ в тройном стыке зерен [10.11].н .

Как показано в работах [12, 13] более точные сведения о параметрах микроструктуры могут дать существенную информацию о различных механизмах динамических процессов в поликристаллических ферритах, а также позволят определять соотношения между особенностями микроструктуры и структурночувствительными магнитными параметрами материала.

Электромагнитные характеристики ферритовой керамики чувствительны к механическим нагрузкам. Особенно это касается начальной магнитной проницаемости.

Влияние внешних нагрузок на магнитные свойства замещенных *NiZn* ферритов было достаточно подробно исследовано в работах [14, 15], а для *MnZn* ферритов в [16. 17].

Для *NiZn* ферритов было получено, что кроме состава и стехиометрии чувствительность к нагрузкам поликристаллического образцов зависит также от морфологических факторов, таких как природа и химия границ зерен.

Оказалось, что для *MnZn* ферритов чувствительность к нагрузкам магнитных свойств выражена слабее при небольших уровнях нагрузки. Однако, при относительно высоких нагрузках внешние одноосные сжимающие напряжения, ориентированные вертикально к направлению магнитного потока имеют существенное влияние на магнитные свойства *MnZn* ферритов. С увеличением внешних нагрузок падает начальная магнитная проницаемость, а температурная зависимость этого параметра становится более плоской. При этом вторичный пик проницаемости смещается в область более низких температур.

Анализ исследований влияния механического стресса на начальную магнитную проницаемость и электромагнитные параметры феррита *MnZn* показал, что как стресс, так и электромагнитные эффекты в *MnZn* ферритах возникают из-за изменения структуры магнитных доменов обусловленного приложенной механической нагрузкой [18].

Поликристаллические ферритовые компоненты при производстве часто подвергаются различным технологическим операциям, которые могут оказывать механическую нагрузку на объем магнитного материала [19]. Поэтому очень важно понять влияние внешнего приложенного механического напряжения на магнитное поведение ферритового материала. Такие данные позволят спроектировать материалы, в которых учитывается такое изменение магнитных свойств под действием внешних механических нагрузок либо материалы слабо чувствительные или не чувствительные к внешней нагрузке.

1.3. Обзор моделей процессов перемагничивания в поликристаллических ферритах

Электромагнитные свойства ферритов в большинстве своем являются структурочувствительными, иными словами динамика процессов перемагничивания совместно с магнитным состоянием вещества зависят не только от химического состава материала, но и от наличия дефектов микроструктуры. Так же следует отметить, что глубокое понимание основополагающей физики намагничивания, а также в частности, взаимосвязи между структурой материала и его свойствами позволит осуществлять моделирование и разработку новых магнитных материалов с улучшенными свойствами для широкого диапазона применений.

Важными параметрами, оказывающими существенное влияние на динамику процессов перемагничивания ферритов, определяющими размер доменов и толщину доменных стенок, являются такие параметры как

намагниченность насыщения M_s , константы магнитной анизотропии K_1, K_2 и магнитострикции насыщения λ_s [20].

При намагничивании ферромагнитных материалов первым физическим процессом, происходящим в материале является процесс смещения доменных границ, происходящий в слабых полях. Процесс смещения приводит к ускоренному росту намагниченности с ростом поля. С завершением данного процесса начинается следующая стадия, представляющая собой вращение вектора намагниченности. Процесс вращения, в отличие от процесса смещения, протекает медленнее и завершается при достижении технического насыщения [21].

Начальная магнитная проницаемость может рассматриваться как мера эффективности магнитного материала, которая складывается из проницаемости смещения и проницаемости вращения:

$$\mu_i = \mu_{irot} + \mu_{iwall}. \quad (1.1)$$

Механизм вращения был проанализирован в работах Я. Снука, было предложено следующее выражение [22]:

$$(\mu - 1)_{rot} = \frac{4\pi M_s}{H_a}, \quad (1.2)$$

где M_s – намагниченность насыщения;

H_a – поле анизотропии.

Начальная магнитная проницаемость процессов вращения зависит от анизотропных сил. Так, в работе [22] приводится следующее выражение для начальной магнитной проницаемости поликристаллического ферромагнитного материала с первой константой магнитной кристаллографической анизотропии $K_1 < 0$ при условии преобладания магнитной кристаллографической анизотропии:

$$\mu_i - 1 = \frac{M_s^2}{2|K_1|}, \quad (1.3)$$

где M_s – намагниченность насыщения;

K_1 – константа магнитной анизотропии.

В том случае, если преобладает анизотропия внутренних напряжений $\lambda_s \sigma \gg |K_1|$ и магнитострикция изотропна выражение для начальной магнитной проницаемости примет вид:

$$\mu_{irot} - 1 = \frac{2/9 M_s^2}{\lambda_s |\sigma|}, \quad (1.4)$$

где M_s – намагниченность насыщения;

λ_s – магнитострикция насыщения;

σ – внутреннее напряжение.

В настоящее время существуют несколько моделей смещения доменных границ, для каждой из которой имеется свое выражение для начальной магнитной проницаемости. Моделирование магнитной проницаемости осуществляется для того, чтобы дать объяснение физической природы данной характеристике.

В работе [4] установлено, что для различных материалов соотношение удельных вкладов процессов смещения и вращения отличается. Доминирующую роль в магнитомягких ферритовых играют процессы смещения, роль процессов вращения незначительна.

Так, изучением процессов смещения занимались различные авторы и научные группы. Так в [20] было установлено следующее выражение:

$$\mu_{wall} = 4 \cdot \frac{M_s^2 D^2}{\gamma d}, \quad (1.5)$$

где D – длина стенки;

γ – энергия стенки;

d – ширина домена.

Аналогичное соотношение было предложено в работе [21]:

$$\mu_{wall} = \frac{4 M_s^2 \cos^2 \theta}{kL}, \quad (1.6)$$

где k – параметр жесткости;

L – ширина домена;

θ – угол между вектором намагниченности и приложенным полем.

В материалах, в которых главную роль играют процессы смещения доменных границ, важным информативным параметром, связанным с начальной магнитной проницаемостью, является коэрцитивная сила H_c , которая обусловлена главным образом доменной структурой и квазиупругими силами. Связь этих двух параметров может дать информацию о доменной структуре и максимальном смещении, достижение которого приводит к срыву доменной границы с препятствий [7].

Основным вопросом в теории начальной магнитной проницаемости процессов смещения является вопрос происхождения препятствующих смещению доменных границ сил, связанных с наличием в материале различных дефектов. Характер сил, препятствующих смещению доменных границ, зависит от микроструктуры исследуемого материала, наличия, вида и количества дефектов. Для различных материалов дефекты и препятствия различаются, поэтому существуют различные модели начальной магнитной проницаемости [23].

Одним из первых ученых, предположивших, что движению доменных стенок могут препятствовать области неоднородной деформации, которые взаимодействуют с магнитными моментами, создавая локальные энергетические барьеры, которые доменным стенкам необходимо преодолеть, был Р. Беккер [24]. Основываясь на этом предположении Р. Беккер, В. Дёринг, М. Керстен и Е.И. Кондорский разработали теории включений и напряжений [25. 26]. Беккер и М. Керстен определили начальную восприимчивость и коэрцитивную силу как функцию внутреннего напряжения.

Модель напряжений базируется на предположении существования внутренних напряжений и их градиентов, которые проявляются в виде изменения локальной константы анизотропии в материале. Предполагается, что данные напряжения меняются в пространстве синусоидально [27]:

$$(\mu_{iwall} - 1) = \frac{2M_s^2 t^2}{3\pi^2 d \delta \lambda \sigma}, \quad (1.7)$$

где t – период;

σ – амплитуда;

d – толщина доменной границы.

При использовании данной модели, предполагается, что все места, в которых внутренние напряжения меняют знак, заняты доменными границами, при таком условии $d=t$. Внутренние напряжения могут возникать за счет неоднородности материала, например в случае выделения второй фазы твердого раствора. Подобные напряжения могут возникать в результате старения материала [7, 28]. В ферритах дислокации, расположенные внутри зерен, чаще всего представляют собой составные элементы малоугловых границ зерен из-за относительно небольших размеров кристаллитов. Поскольку напряжения, которые создают дислокации, концентрируются вблизи границ зерен, утверждение о том, что внутренние напряжения, происхождение которых объясняется немагнитной природой, сосредотачиваются рядом с объемами выделяющейся фазы или вблизи границ зерен и их величины внутри зерен относительно невелики, кажется справедливым [7].

Также внутренние напряжения могут иметь магнитострикционное происхождение. Одной из причин их возникновения являются внутренние напряжения, охватывающие соседние домены при возникновении доменных границ. Другая причина связана с разориентированностью кристаллографических осей зерна по отношению к осям соседних

кристаллов. При температуре ниже температуры Кюри внутри зерен появляются магнестрикционные деформации. Направления таких деформаций на границах зерен не совпадают. По мнению А. Глобу величина внутренних напряжений, обусловленная границами кристаллитов, преобладает над напряжениями обусловленными другими причинами возникновения. Величину таких напряжений А. Глобус оценивает путем сравнения эффективной константы анизотропии K , полученной по данным измерений на поликристаллических образцах с константой магнитной кристаллографической анизотропии K_1 , найденной путем измерений на монокристаллах. Эффективная константа анизотропии K определяется путем измерения начальной магнитной проницаемости специально изготовленного поликристаллического материала с явно однодоменными мелкими зернами и дальнейшего ее расчета по следующей формуле [29]:

$$K = K_1 + \lambda_s \sigma. \quad (1.8)$$

Параллельно с исследованиями влияния напряжений на намагниченность, Э. Орован, М. Поляни и Дж. Тейлор выдвинули теории о существовании в кристаллических телах дислокаций, создающих локальные поля напряжений, которые приводят к образованию сильно неоднородных микронапряжений в твердом теле. [30]. Данные работы послужили основой дислокационной теории начальной магнитной проницаемости. Квазиупругой силой в данной теории является сила взаимодействия дислокаций с доменными границами [23, 31]. Сила, действующая на доменную границу, определяется с учетом взаимодействия между доменной границей и возникающими в окрестности дислокации напряжениями, либо с учетом силы Пича-Кёлера, действующей на единицу длины дислокации:

$$F = b \cdot \tau, \quad (1.9)$$

где b – модуль вектора Бюргерса;

τ – сдвиговое напряжение, которое действует в плоскости скольжения дислокации.

Взаимодействие между доменной границей и напряжениями, возникающими в окрестности дислокаций, зависит от их взаимного расположения и от типа дислокации в кристалле. На доменную границу действует результирующая сила, характеризующаяся амплитудой и периодом повторения. Оценка этих характеристик статистическими методами позволяет определять начальную магнитную проницаемость.

Теория включений была предложена М. Керстеном [32]. В основе теории лежит предположение о планарном движении магнитных доменных стенок, энергия которых уменьшается при пересечении с включениями. Сами включения могут быть представлены как выделением другой фазы, так и различными механическими неоднородностями – порами, пустотами, трещинами [33]. Согласно данной теории немагнитные включения имеют сферическую форму с радиусом r и располагаются в пространстве в виде кубической решетки с постоянной l . В том случае если толщина доменной границы меньше чем немагнитное включение $d \ll 2r$, на смещение доменной стенки оказывает влияние энергия размагничивающего поля включений, уменьшающаяся при пресечении немагнитных включений доменной границей. В таком случае начальная магнитная проницаемость рассчитывается исходя из энергии размагничивания пересеченного доменной границей сферического включения [34]:

$$(\mu_{iwall} - 1) = \frac{8r}{3\pi^{\frac{2}{3}}d} (6v)^{-\frac{2}{3}}, \quad (1.10)$$

$$v = \frac{4\pi r^3}{3l}, \quad (1.11)$$

где v – объемная концентрация немагнитных включений

В случае, когда толщина доменной границы больше немагнитного включения $d \gg 2r$ и включение находится внутри доменной границы, на

смещение доменной границы оказывает влияние энергия магнитной анизотропии и энергия обмена, энергией размагничивающего поля можно пренебречь. Энергия обмена внутри доменной границы равна энергии магнитной анизотропии. В случае регулярного распределения включений и учитывая распределения намагниченности по толщине начальная магнитная проницаемость вычисляется следующим образом [34]:

$$(\mu_{iwall} - 1) = \frac{M_s^2 \delta^2 l^2}{\pi r^3 |K_1| d}, \quad (1.12)$$

Для ферритов, в которых дефекты в основном ограничены границами зерен, доменные стенки будут закреплены главным образом на границах зерен, поэтому было выдвинуто предположение, что при смещении доменной границы, ее отдельные участки смещаются на некоторое расстояние путем изгиба, как упругая мембрана. В таком случае вероятно возникновение магнитных зарядов на поверхности доменной границы. Появление таких магнитных зарядов будет препятствовать дальнейшему изгибу доменной границы. Основываясь на данных предположениях, были разработаны модели изгибающихся доменных границ, разработанные различными учеными [20, 35, 36].

М. Керстен предложил модель, согласно которой изгибающаяся доменная граница закреплена на двух параллельных дислокационных линиях. Магнитные заряды на поверхности подобной доменной границы не возникают вследствие того, что векторы намагниченности являются параллельными образующей цилиндрической поверхности. Для модели изгибающихся доменных границ М. Керстена выражение для начальной магнитной проницаемости выглядит следующим образом [35]:

$$(\mu_{iwall} - 1) = \frac{M_s^2 p_1^2 \cos^2 \theta}{3\gamma_w d}, \quad (1.13)$$

где p_1 – расстояние между дислокационными линиями.

Однако вывод данной формулы обладает существенным недостатком, который заключается в том, что в ней пренебрегают магнитными зарядами, чья плотность при изгибе доменной границы отлична от нуля.

В 1962 году А. Глобю и П. Дюплекс была предложена модель изгибающихся доменных частиц для сферических зерен поликристаллических ферритов, схожая с моделью М. Керстена. Согласно данной модели, доменные границы пересекают сферические зерна. В условиях воздействия внешнего магнитного поля доменные стенки изгибаются, но остаются зафиксированными по краям на границах зерен [35]. Согласно модели А. Глобю, увеличение энергии доменных границ при увеличении ее площади является основным фактором. В таком случае искомое выражение имеет вид линейной зависимости начальной магнитной проницаемости от размера зерна, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными [37, 38]:

$$(\mu_{iwall} - 1) = \frac{3M_s^2 \cos^2 \theta}{16\gamma_w} D, \quad (1.14)$$

где D – диаметр зерна.

Для моделей включений и напряжений зависимости начальной магнитной проницаемости от фундаментальных физических параметров материала аналогичны, их эквивалентность возможно только в слабых полях. В то время как модель Глобю позволяет расширить возможности для интерпретации различных магнитных свойств поликристаллических ферритов. Это достигается за счет учета изменения площади доменной границы при ее смещении в больших полях [7, 38].

Еще одной моделью, учитывающей изгиб доменной границы, является модель, предложенная в 1954 года Я. Смитом и Х. Вейном. Данная модель отличается от предыдущих тем, что увеличение энергии магнитных зарядов при изгибе доменной границы считается основным

фактором. В таком случае выражение для начальной магнитной проницаемости примет вид [20. 39]:

$$\mu_{iwall} \approx \frac{20M_s^4 D}{K^2 d}. \quad (1.15)$$

Недостатком данной формулы является недостаточный учет энергии анизотропии. Более последовательный вывод приводит к зависимости начальной магнитной проницаемости от фундаментальных физических параметров материала для начальной проницаемости процессов вращения.

Таким образом, все существующие теории определяют зависимость начальной магнитной проницаемости как от вида и характеристики дефекта, так и от таких фундаментальных физических параметров материала, как намагниченность насыщения M_s , магнитострикция насыщения λ_s и константа магнитной анизотропии K_1 .

1.4. Методы оценки и контроля дефектности ферритовой керамики, основанные на измерении магнитных свойств материала

В процессе разработки изделий, их производства, а также для контроля качества готовой продукции и обеспечения целостности производимых изделий широко используются методы неразрушающего контроля.. Широкое распространение в различных отраслях промышленности и медицине нашли магнитные материалы.

Магнитометрия – процесс для измерения характеристик магнитных полей, а также магнитных свойств исследуемых материалов. Приборы для измерения магнитных характеристик обобщенно называют магнитометрами. Такие приборы могут основываться на различных физических принципах и предназначаться для определения конкретных характеристик магнитного поля, к ним можно отнести напряженность магнитного поля, плотность магнитного потока, индукцию, временные и пространственные характеристики поля, либо такие магнитные свойства материала как восприимчивость, магнитный момент, намагниченность,

петли гистерезиса и потери на гистерезис, коэрцитивная сила, параметры магнитной анизотропии.

К основным методам, которые на протяжении многих лет использовались для измерения магнитных характеристик можно отнести следующие методы: баллистический, магнитометрический, электродинамический, индукционный, вибрационный, пондеромотронный, мостовой, потенциометрический, ваттметрический и калориметрический [40].

Основой баллистического метода являются измерения баллистическим гальванометром количества электричества, индуцированного в измерительной катушке при быстром изменении магнитного потока, соединенного с катушкой [94]. Баллистический метод может быть использован для определения базовой кривой индукции $B(H)$ и кривой намагничивания $J(H)$, петли гистерезиса, различных типов проницаемости и коэффициента размагничивания ферромагнитных образцов.

Магнитометрический метод основывается на воздействии на магнитный указатель-стрелку намагниченного объекта контроля, расположенного рядом с этим указателем [42]. Угол отклонения указателя-стрелки от его исходного положения определяет магнитный момент объекта контроля, также могут быть рассчитаны и определены зависимости $B(H)$ и $J(H)$, петля гистерезиса и магнитная восприимчивость. Данный метод получил широкое распространение при измерениях геомагнитного поля, а также при решении ряда метрологических задач [43].

Электродинамический метод, основанный на измерении угла поворота токонесущей катушки под действием магнитного поля, создаваемого намагниченным образцом, применяется в промышленных условиях для определения свойств магнитного поля.

Ваттметрический метод, предложенный М.О. Доливо-Добровольским в 40-е годы XX века, используется для измерения удельных общих потерь (потерь мощности) на образцах кольцевой формы при заданном переменном токе при помощи ваттметра. Данный метод также используется для измерения полных потерь в широком диапазоне магнитной индукции [44].

Индукционный метод, основывается на измерении ЭДС индукции, которая индуцируется во вторичной обмотке, в то время когда намагничивающий переменный ток протекает через первичную обмотку образца. Использование данного метода позволяет определить различные виды магнитной проницаемости исследуемого объекта, основную кривую намагниченности, петлю магнитного гистерезиса ферромагнитных материалов [45].

Вибрационный метод основан на измерении ЭДС, вызванной вибрациями одного намагниченного образца относительно другого или катушки. Метод нашел широкое распространение при измерении небольших образцов за счет достаточно высокой точности и хорошей чувствительности. Однако к недостаткам данного метода можно отнести необходимость создания стабильного намагничивающего поля, стабильной частоты вибрационных колебаний и амплитуды, а также соблюдение постоянства расположения образцов относительно измерительной катушки [46].

Пондеромоторные методы основываются на измерении механической силы, которая действует на исследуемый образец в магнитном поле. Такие методы применяются для измерения магнитной восприимчивости и намагниченности [47].

Основой мостовых методов является измерение индуктивности L и активного сопротивления r катушки с сердечником. Для проведения измерений используется переменный ток. В качестве сердечника

используется исследуемый образец. В процессе измерения происходит уравнивание измерительного моста при помощи переменных активного сопротивления и емкости либо активного сопротивления и индуктивности. Данный метод, наряду с потенциометрическим, используются для определения зависимостей $B(H)$, $J(H)$, также они позволяют определять различные магнитные проницаемости. Результаты измерений, проводимые при помощи данных методов, зависят от взаимного влияния емкостных и индуктивных элементов моста, что является одним из основных недостатков [48].

Рентгенофазовый анализ позволяет оценить наличие фаз в исследуемом образце, а также определять их относительное количественное содержание [49].

Осциллографический метод, базируется на использовании измерительной схемы, включающей в себя осциллограф, для получения и дальнейшего анализа петель гистерезиса [49, 50].

Существует также значительное количество других методов, на базе которых разработаны приборы, которые используются при исследовании магнитных характеристик материалов, часть из них представлена в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Приборы и методы измерения магнитных материалов

Наименование метода /прибора	Тип исследуемого материала	Геометрия и размеры образца	Достоинства	Недостатки
Баллистический	Ферромагнитные материалы.	Тороиды	Простота применения.	Требует значительных временных затрат, плохо поддается автоматизации. Ограничение формы образцов.
Магнитометрический	Объемные постоянные магниты.	Цилиндры, сегменты.	Высокая чувствительность.	Непригоден для автоматизации измерений.
Мостовой	Ферро- и ферромагнитн	Тороиды.	Высокая точность, широкий диапазон	Зависимость результатов

	ые материалы.		измерения, незначительная зависимость погрешности измерения от нестабильности источника питания.	измерений от взаимного влияния индуктивных и емкостных элементов моста друг на друга. Требуется намотка на образец.
Индукционный	Ферромагнитные материалы.	Эллипсоид, кольцо.	Малая зависимость показаний от окружающих условий, простота конструкции, малый уровень шумов.	Относительно невысокая чувствительность измерения малых полей.
Гистерезисграф	Объемные постоянные магниты.	Цилиндры, кольцо.	Многие величины стандартизированы, легкость проведения операций.	Ограниченность применения для неплоскостных образцов.
Вибрационный магнитометр	Ферро- и парамагнитные материалы, аморфные или нанокристаллические сплавы.	Порошки, тонкие пленки.	Высокая чувствительность, возможность применения в широком температурном диапазоне.	Необходимость учитывать коэффициент размагничивания.
Магнитный анизометр	Ферро- и парамагнитные материалы.	Диски, сферы, мелкие частицы.	Высокая чувствительность, возможность работать с низкими температурами.	Сложность настройки прибора
Коэрцитиметр	Ферромагнитные стали.	Компоненты различной формы.	Высокая точность, быстрота измерения, возможность измерения образцов различной формы.	Возможность измерения только одного параметра, коэрцитивной силы.
Ваттметрический	Ферромагнитные стали.	Кольца.	Метод унифицирован.	Ограничения по форме образцов.
Вольтметра-амперметра	Ферромагнитные стали.	Кольца.	Быстрота измерения, метод унифицирован.	Ограничения по форме образцов.
Весы Фарадея	Ферро-, пара- и диамагнитные материалы.	Маленькие образцы, порошки, пленки.	Высокая чувствительность, широкий температурный диапазон, возможность	Высокая стоимость, сложность настройки.

			измерения небольших образцов.	
Весы Гуи	Пара-и диамагнитные материалы.	Бруски, сосуды с жидкостью или газом.	Высокая чувствительность, широкий температурный диапазон.	Сложность настройки, необходимость большого объема образцов.

Представленные в Таблице 1.1 методы используются в промышленности для контроля качества изделий, а также при проведении научных исследований.

Каждый из вышеперечисленных методов имеет свои преимущества, однако у всех есть и некоторые ограничения и недостатки. В связи, с чем многие научные группы продолжают работы по усовершенствованию и разработке магнитных методов контроля ферромагнитных материалов.

1.5. Состояние вопроса

Анализ литературы позволил выявить проблему, связанную с контролем качества и определения уровня дефектности изделий, производимых из магнитномягкой ферритовой керамики. Многочисленные исследования показывают, что для характеристики изменений структуры ферромагнитных материалов часто используются магнитные измерения. Данный факт обусловлен тем, что процессы намагничивания тесно связаны с микроструктурой ферромагнитных материалов и изделий, выполненных из них. Этот факт также делает магнитные измерения очевидным кандидатом для обнаружения и определения характеристик любых дефектов в материалах и в изготовленных изделиях из таких материалов при помощи неразрушающего контроля [51, 52]. В связи с этим в настоящее время продолжают работы по усовершенствованию и доработке существующих методов и поиску новых.

В статьях [52. 54] представлено описание магнитной системы визуализации для обнаружения поверхностных и подповерхностных дефектов и изменений толщины в объеме ферритового материала.

Визуальный измерительный контроль обнаружения дефектов на торцевых поверхностях ферритовых изделий и пленок предложен авторами в работе [55, 56]. Примеры использования магнито-оптических методов для анализа дефектов в магнитомягких, магнитотвердых и немагнитных проводящих материалах были приведены в работе [57].

Авторами работ [58, 59] был предложен метод неразрушающего контроля для обнаружения трещин в многослойных структурах, базирующийся на вихретоковом датчике с ферритовым сердечником. Работа авторов [60] посвящена разработке и апробации системы неразрушающего контроля дефектов объемных структур, основанной на магнитном методе детектирования утечки магнитного потока.

Также имеется ряд работ [61, 62] посвященных разработке нового метода активной инфракрасной термографии для обнаружения дефектов в ферромагнитных образцах с использованием низкочастотного нагрева, вызванного переменным магнитным полем.

Возможность применения автоматической обработки изображений трещин и дефектов, выявленных магнитопорошковым методом в ферритовых материалах, рассматривается в статье [63].

В работах [64, 65] представлены результаты разработки автоматизированной установки для измерения таких магнитных характеристик магнитомягких материалов и изделий как кривая намагничивания, петли гистерезиса, магнитных проницаемостей и остаточной магнитной индукции.

Коллективом лаборатории №5 Электрофизики композиционных материалов Института теоретической и прикладной электродинамики РАН на протяжении ряда лет велись разработки установки, позволяющей осуществлять измерения эффективной диэлектрической и магнитной проницаемостей листовых материалов [566, 67].

Как показывает проведенный литературный анализ, не смотря на значительное количество научных работ по данной тематике, вопрос об исследовании и анализе такого структурночувствительного параметра как начальная магнитная проницаемость для анализа дефектного состояния магнитомягкой ферритовой керамики, мало изучен и до конца не проработан. В связи с чем возникает необходимость в исследовании возможности применения магнитной проницаемости для определения уровня дефектности ферритовых изделий и разработке методики, основанной на анализе данной характеристики, и дальнейшего ее применения для определения качества исследуемых ферритовых изделий.

1.6. Выводы по Главе 1.

Таким образом, в данной главе были рассмотрены базовые понятия, касающиеся ферритов и изделий, производимых из данного материала, их виды и области применения. На основании проведенного анализа, в качестве объекта исследования была выбрана магнитомягкая литий-титан-цинковая ферритовая керамика, изготовленная по классической керамической технологии. Выбор данного типа ферритовой керамики обусловлен возрастающим спросом на изделия из высокочастотных магнитных материалов, которые широко применяются в современном машиностроении, приборостроении, системах управления, современных автоматизированных линиях, космической промышленности.

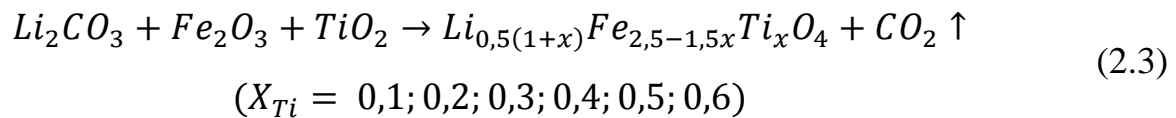
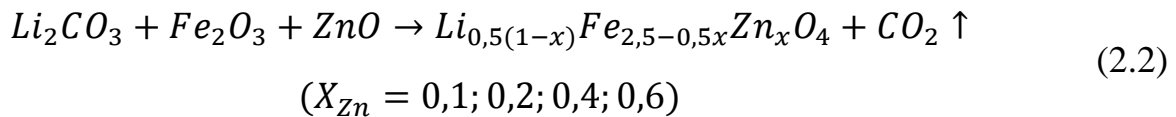
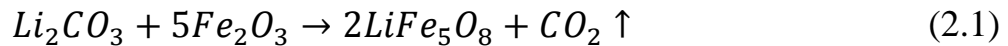
Также на основе анализа отечественной и зарубежной литературы, посвященной методам контроля, позволяющим осуществлять измерения магнитных характеристик ферритов, была выявлена необходимость разработки высокочувствительного метода контроля дефектности магнитомягкой ферритовой керамики.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ

2.1. Методика подготовки образцов ферритовой керамики

В настоящей работе литиевые и литий-замещенные ферриты синтезировались с использованием оксида железа Fe_2O_3 , карбоната лития Li_2CO_3 , оксида цинка ZnO и оксида титана TiO_2 .

Исходные порошки были просушены в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре около 200 °С. После чего порошки были взвешены на аналитических весах, соотношение компонентов реакционной смеси было рассчитано при помощи следующих уравнений:



Для изготовления образцов тороидальной формы применялась пресс-формы из нержавеющей стали, представленной на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Пресс-форма для изготовления образцов тороидальной формы

Односторонним холодным прессованием выполнено компактирование образцов тороидальной формы. Давление прессования составило 200 МПа, выдержка 3 минуты.

Термическое спекание производилось в лабораторных условиях на воздухе в печи сопротивления. Режимы нагрева, выдержки и охлаждения устанавливались при помощи программируемого терморегулятора «Варта ТП-403». Скорость нагрева 10 град/мин. Охлаждение – естественное.

После спекания при температуре 1010 °С в течение 2 часов образцы ферритовой керамики имеют форму тороидов со следующими размерами: внешний диаметр 18,5 мм; внутренний диаметр 14,2 мм, высота 2 мм.

2.2. Методика измерения комплексной магнитной проницаемости

Для измерения комплексной магнитной проницаемости $\mu = \mu' - i\mu''$ применяется индуктивный метод, основанный на том, что при помещении в катушку с индуктивностью L_0 магнитного материала ее индуктивность увеличивается в μ раз, т.е:

$$L' = \mu L_0. \quad (2.4)$$

Эквивалентная схема замещения приведена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Эквивалентная схема замещения катушки с магнитным сердечником

Здесь L – измеряемое прибором значение индуктивности катушки с сердечником, $R_{изм}$ – измеренное значение величины сопротивления, равное сумме омического сопротивления обмотки катушки на постоянном токе $R_{обм}$ и дополнительного сопротивления $R_{маг}$, обусловленного магнитными потерями в сердечнике. Комплексные импедансы, вычисленные по формуле (2.4) и соответствующие эквивалентной схеме на рисунке 2.1, запишутся как:

$$Z = i\omega\mu L_0 = \omega\mu'' L_0 + i\omega\mu' L_0, \quad (2.5)$$

$$Z_{экр} = R_{изм} + i\omega L. \quad (2.6)$$

Из сопоставления действительных и мнимых частей получаем расчетные формулы для определения комплексной магнитной проницаемости из эксперимента:

$$\mu' = L/L_0, \quad (2.7)$$

$$\mu'' = \frac{R_{\text{изм}} - R_{\text{обм}}}{\omega L_0} = \frac{\mu' (R_{\text{изм}} - R_{\text{обм}})}{\omega L}. \quad (2.8)$$

Наиболее точные измерения магнитной проницаемости проводятся на образцах тороидальной формы с равномерно распределенной по сердечнику обмоткой. В таком случае формулы 2.7, 2.8 могут быть записаны следующим образом:

$$\mu' = \frac{10^9 \cdot L}{2 \cdot \ln\left(\frac{D}{d}\right) \cdot h \cdot N^2}, \quad (2.9)$$

$$\mu'' = \mu' \cdot \operatorname{tg} \delta_{\mu} = \mu' \frac{(R_{\text{изм}} - R_{\text{обм}})}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot L}, \quad (2.10)$$

где D – внешний диаметр тороидального сердечника;

d – внутренний диаметр тороидального сердечника;

h – высота тороидального сердечника;

N – число витков.

2.3. Методика измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости литий-титан-цинковой ферритовой керамики

Для проведения измерений зависимости начальной магнитной проницаемости от температуры была собрана установка на базе автоматического моста LCR-819 (цифрового измерителя L , C , R) и специальной измерительной ячейки со встроенным нагревателем. Частота намагничивающего поля составляла 10 кГц. Уровень тест-сигнала 0,05 В.

В собранной установке использовалась нагревательная ячейка (Рисунок 2.3) оригинальной конструкции.

Типичная конструкция измерительной ячейки была выбрана из литературного обзора. Для применения ее в широком диапазоне

температур вплоть до 300 °С был выбран материал-изолятор для крышки из Фторопласта-4Д, $T_{пл} = 327$ °С. Данный материал хорошо подошёл для нагрева ячейки от комнатной вплоть до максимальной температуры. Для температурных измерений наиболее оптимальной является ячейка цилиндрического типа со встроенным спиральным нагревателем в основании.

Для контроля температуры объекта для температурного диапазона от комнатной температуры до 800 °С была выбрана подходящая термопара типа Хромель-Алюмель (ХА).

Материал изоляции намоточного медного провода для разработанной измерительной ячейки определяет максимально возможную температуру измерений начальной магнитной проницаемости μ_i контрольных образцов. Для измерений μ_i в широком диапазоне температур, включающем точку Кюри требуется материал с максимально возможной температурой плавления. Для ферритовой керамики типа ЗСЧ-18 точка Кюри составляет 280 °С. Соответственно необходимо использовать материал, выдерживающий нагрев без последствий до температур порядка 300 °С. В связи с этим был выбран медный провод типа МГТФ-0.07, имеющий фторопластовую изоляцию, $T_{пл} = 327$ °С. На все контрольные образцы обмотка из данного провода наносилась в один слой. Количество витков использовалось при расчете μ_i по геометрии тороидальных образцов и количеству витков измерительной обмотки. При этом максимальная температура использования ячейки ограничивалась температурой плавления фторопластовой изоляции медного провода обмотки.

Конструктивно измерительная ячейка представляет собой цилиндр, выполненный из нержавеющей стали 1. Верхняя часть цилиндра закрывается фторопластовой крышкой 2, на которой зафиксировано удерживающее образцы 3 и термопару 4 устройство. Также в крышке есть

отверстия, позволяющие вывести проводники 5 от обмотки исследуемого образца 7. Для выравнивания температуры в нижней части цилиндра (зоне расположения образца) был запрессован медный стакан 11, на дне которого находится нагреватель 8.

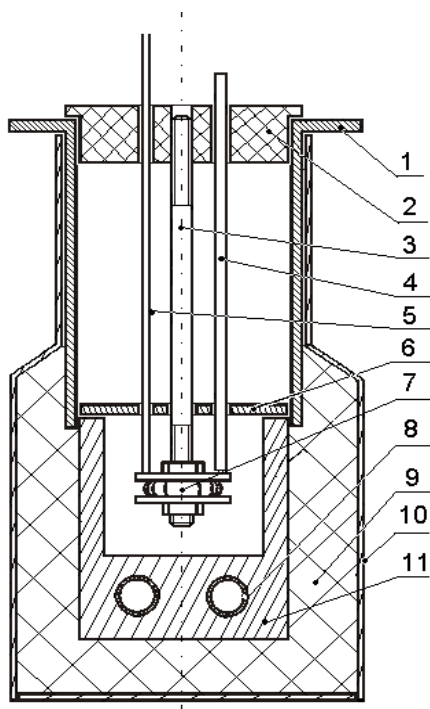


Рисунок 2.3 – Измерительная ячейка: цилиндр (1), фторопластовая крышка (2), образец (3), термопара (4), отверстие для вывода (5), тепловой экран (6), обмотка образца (7), нагреватель (8), порошок из шамотного кирпича, алюминиевый корпус (10), медный стакан (11).

Для того, чтобы повысить однородность нагрева , верхняя часть медного стакана закрывалась алюминиевым тепловым экраном 6. Все элементы располагаются в алюминиевом корпусе 10, на котором находятся разъемы, позволяющие подключить заземляющий провод и провода, питающие нагревательный элемент. Корпус измерительной ячейки теплоизолирован от нагревательных частей порошком из легковесного шамотного кирпича (9).

На рисунке 2.4 представлена блок-схема установки для измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости.

Для измерения температурной зависимости индуктивности образца феррита с намотанной обмоткой используется ячейка 5 с контролем температуры по термопаре типа хромель-алюмель (6).

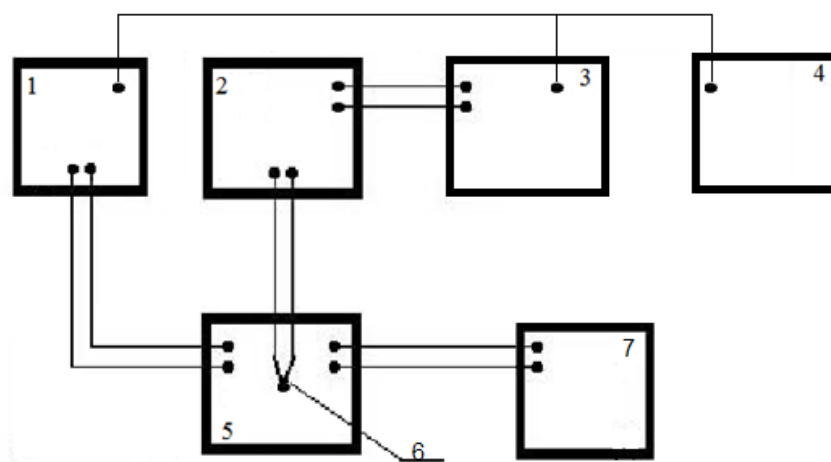


Рисунок 2.4 – Блок-схема установки для измерения $\mu_i(T)$: 1 – измеритель цифровой LCR-819; 2 – терморегулятор «ВАРТА» ТП-403; 3 – вольтметр В7-78/1; 4 – ПК; 5 – измерительная ячейка; 6 – термопара; 7 – ЛАТР.

Для питания спирали встроенного в ячейку нагревателя используется лабораторный трансформатор (ЛАТР). Величина электрического тока регулируется посредством терморегулятора ВАРТА ТП043 (2). Температура в $^{\circ}\text{C}$ измеряется универсальным вольтметром (3) и поступает в персональный компьютер 4 (ПК). Измеренные значения индуктивности с измерителя LCR-819 также поступают в специальную программу для сбора данных на ПК.

На исследуемый образец наносится однослойная обмотка, состоящая из ≈ 40 -45 витков. Для создания обмотки используется провод марки МГТФ–0.12, обладающий фторопластовой изоляцией. Такой тип изоляции позволяет проводу сохранять свои свойства вплоть до верхней границы

измерений. Исследуемые образцы помещаются в измерительную ячейку. Измерительная ячейка обладает со встроенным нагревателем. Измерительная ячейка предназначена для измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости. Измерительная ячейка нагревается за счет встроенного нагревателя. Ток в нагревателе задается терморегулятором. Питание терморегулятора производили с трансформатора ЛАТР. Контроль температуры образцов осуществлялся путем прижатия спая хромель-алюмелевой термопары к образцу.

Тороиды из исследуемого феррита использовались в качестве сердечников катушки индуктивности.

Измерение индуктивности L проводили мостовым методом для катушки индуктивности с сердечником из ферритового тороида. Измерение индуктивности L проводится с использованием низкочастотного измерителя LCR-819 в электромагнитном поле частотой 1 кГц напряженностью 0.1 Э. Ферритовый тороид с однослойной обмоткой помещается в специальную измерительную ячейку со встроенными нагревателями. Измерения проводили при медленном остывании образца от температуры на 50 градусов превышающую точку Кюри, для исключения влияния предыстории на начальную магнитную проницаемость. Температура контролировалась термопарой группы хромель-алюмель (type K), измерительный спай которой прижимался к образцу.

Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости были измерены на установке, собранной на базе автоматического моста LCR-819 и вольтметра В7-78/1. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.5.

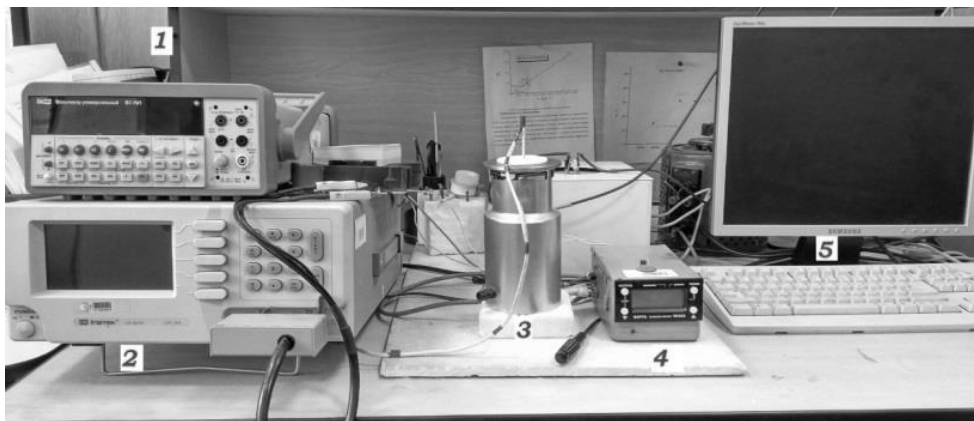


Рисунок 2.5 – Установка для измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости образцов ферритовой керамики: вольтметр (1), измеритель LCR (2), измерительная ячейка (3), терморегулятор (4), компьютер (5).

Установка обеспечивает автоматизированные измерения индуктивности и температуры образца с заданной частотой опроса. То есть она позволяет задавать различное количество измеренных точек и тем самым изменять разрешающую способность измерения. Изменение разрешающей способности требуется для уточнения сложных по форме зависимостей $\mu_i(T)$ для образцов с двумя и более магнитными фазами, а также образцов с пиком Гопкинсона. Данные с измерителя LCR-819 (L) и вольтметра В7-78/1 (T) поступали в виде текстового файла на компьютер с помощью специально написанного модуля программного пакета LabVIEW. Расчет $\mu_i(T)$ и их математическую обработку проводили с использованием пакета Origin 9.

2.4. Методика измерения параметров петли гистерезиса

Параметры петли гистерезиса (B_m , B_r , H_c) были измерены при помощи специально собранной установки, включающей в себя феррометр Ф-5063. Блок-схема установки для измерения параметров петли гистерезиса представлена на рисунке 2.6.

Измерения параметров петли гистерезиса проводились путем намотки на исследуемый образец двух обмоток: измерительной и подмагничивающей. Каждая из обмоток состояла из 30 витков и была равномерно распределена по периметру сердечника.

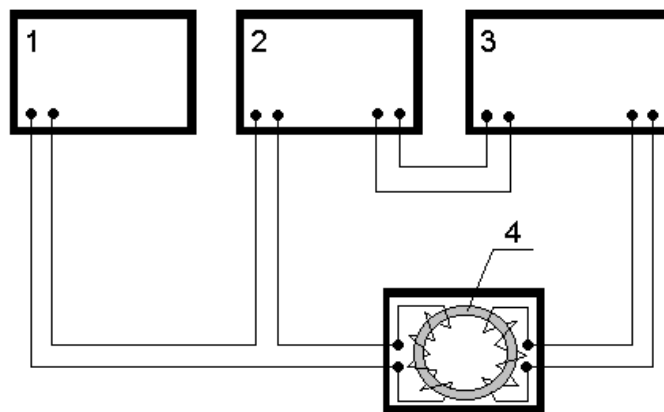


Рисунок 2.6 – Блок-схема установки для измерения параметров петли гистерезиса

По показаниям феррометра были установлены параметры петли гистерезиса (B_m , B_r , H_c), расчет значений производился по следующим формулам [68]:

$$B_m(r) = \frac{500 \cdot U_m(r)}{n \cdot S}, \quad (2.11)$$

где $B_m(r)$ – максимальная индукция при заданной напряженности поля;

$U_m(r)$ – показания феррометра Ф-5063 по $B_m(r)$, мВ;

n – количество витков в обмотке;

S – площадь поперечного сечения образца.

$$H_c = \frac{2\pi \cdot n \cdot U_c}{l_{cp} \cdot M}, \quad (2.12)$$

где H_c – коэрцитивная сила;

U_c – показания феррометра Ф-5063;

M – 3 мН.

2.5. Методика рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ основывается на анализе дифракционной картины, полученной при исследовании образца и применяется для идентификации различных кристаллических фаз в смесях. Для анализа используются такие параметры как набор межплоскостных расстояний d и относительные интенсивности I соответствующих линий на рентгенограммах.

Межплоскостные расстояния определяются с использованием формулы Вульфа–Брэгга [69]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (2.13)$$

Для каждого рентгеновского отражения, используя значение известного угла θ , определяется соответствующее ему значение d .

Абсолютная интенсивность определяется путем измерения высоты линии на фоне. Относительную интенсивность пиков определяют с использованием следующей формулы:

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{абс}}}{I_{\text{макс}}} \cdot 100\%, \quad (2.14)$$

где $I_{\text{абс}}$ – абсолютная интенсивность рентгеновского отражения;

$I_{\text{макс}}$ – максимальная абсолютная интенсивность рентгеновского отражения.

Существенно упростить задачу по идентификации исследуемого вещества методом рентгенофазового анализа позволяет знание или предположение того, какое именно вещество подвергается исследованию.

Рентгеновские константы d и $I_{\text{отн}}$, которые характеризуют исследуемое вещество, определяются из данных справочной международной картотеки Powder Diffraction File JCPDC International Center for Powder Diffraction Data [70].

Все пики, полученные в результате проведения рентгенофазового анализа, постепенно сравниваются с карточными значениями, в результате

чего устанавливается их принадлежность конкретному веществу. В том случае, если обнаруживается совпадение трех максимальных рентгеновских отражений исследуемого вещества с карточным значением, и точность такого совпадения составляет сотые доли параметра d , принимается решение о наличии конкретного вещества в исследуемой пробе. После идентификации вещества в пробе, для дальнейшего анализа используются только те отражения, которые не описываются идентифицированным веществом.

Одной из важных характеристик дефектного состояния является ширина дифракционного максимума, которая зависит от размеров кристаллитов и /или от их микроискажений.

Расчет уширения δ в данной работе был проведен в соответствии с рефлексом [400] ($\approx 43.5^\circ$) по отношению к стандартному образцу с низкими микронапряжениями на уровне 10^{-4} , а также с областью когерентного рассеяния 0.012 мкм. Параметр δ был рассчитан по формуле [71]:

$$\delta = \sqrt{W_{\text{иссл.}}^2 - W_{\text{станд.}}^2}, \quad (2.15)$$

Где $W_{\text{станд.}}$ – полуширина отражения стандартного образца;

$W_{\text{иссл.}}$ – полуширина отражения исследуемого образца.

В данной работе разделение рефлексов на составляющие в области малых углов не производилось, а большеугловые отражения с явно выраженной дублетностью были разложены при помощи лицензионного пакета программ Origin 9 методом разложения на гауссовы составляющие.

2.6. Выводы по Главе 2

Для получения и дальнейшего анализа температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости ферритовой керамики была разработана и собрана специальная установка, включающая в себя измерительную ячейку оригинальной конструкции, обеспечивающую

проведение температурных измерений индуктивности образцов ферритовой керамики в широком диапазоне температур, включающем точку Кюри.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов ферритовой керамики осуществлялся при помощи рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, построенного на основе оптической схемы Брэгга-Бретано.

Описанные в данной главе методики были успешно применены при испытаниях дефектности экспериментальных образцов ферритмагнитной керамики марки ЗСЧ-18, что подтверждается актами, представленными в приложениях Б, В.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ДЕФЕКТНОГО СОСТОЯНИЯ ЛИТИЙ-ТИТАН-ЦИНКОВОЙ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАЧАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

3.1. Аналитическое описание температурного хода начальной магнитной проницаемости

В Главе 1 были представлены основные сведения, объясняющие процессы перемагничивания в магнитомягких ферритовых материалах. В таблице 3.1 представлены основные соотношения между фундаментальными характеристиками исследуемого материала и НМП [13].

Таблица 3.1 – Параметры моделей начальной магнитной проницаемости

	Модель торможения ДГ	Выражение для $\mu_i(T)-1$	Примечание
1	Включения Модель Керстена (увеличение площади ДГ)	$M_s^{2.25}/K^{0.75}=(M_s^3/K)^{0.75}$ $M_s^{1.5}/K^{0.5}=(M_s^3/K)^{0.5}$	$d(T)\neq const$ $d(T)=const$
2	Возрастание магнитостатической энергии свободных полюсов ($2r \gg \delta$)	$M_s^{0.75}/K^{0.25}=(M_s^3/K)^{0.25}$	$d(T)\neq const$
3	Изменение энергии анизотропии и обмена ($2r \ll \delta$)	$M_s^{3.75}/K^{2.25}=(M_s^{1.67}/K)^{2.25}$ $M_s^3/K^2=(M_s^{1.5}/K)^2$	$d(T)\neq const$ $d(T)=const$
4	Изгибы Цилиндрическая форма ДГ (модель Керстена)	$M_s^{2.25}/K^{0.75}=(M_s^3/K)^{0.75}$ $M_s^{1.5}/K^{0.5}=(M_s^3/K)^{0.5}$	$d(T)\neq const$ $d(T)=const$
5	Сферический изгиб (модель Глобю)	$M_s^{1.5}/K^{0.5}=(M_s^3/K)^{0.5}$	$d=D$
6	Сферический изгиб (модель Смита и Вейна, Мирошкина)	$M_s^4/K^2=(M_s^2/K)^2$	$d(T)=const$

В таблице 3.1 δ обозначает ширину доменной границы, r – радиус включений, d – ширина доменов, которая принимается либо зависящей, либо независящей от температуры.

Параметр M_a^b/K^c может быть представлен как:

$$\mu_i - 1 = \left[\frac{M_a^b}{K} \right]^c \quad (3.1)$$

Значения параметра радиуса включений r и g выбираю на основе данных, представленных в Таблице 3.1.

Эффективная константа анизотропии K может быть представлена как сумма кристаллографической магнитной анизотропии K_I и произведения константы магнитострикции λ_c с величиной упругих напряжений σ :

$$K = K_I + \lambda_s \sigma. \quad (3.2)$$

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что температурный ход начальной магнитной проницаемости обусловлен температурными зависимостями $K_I(T)$, $\sigma(T)$, $M_s(T)$ и $\lambda_s(T)$. В работе [72] приводятся сведения о слабой зависимости упругих констант C_{11} и C_{12} от температуры. На основании чего, можно сделать допущение, что модуль Юнга в относительно ограниченном интервале температур измерения начальной магнитной проницаемости не будет зависеть от температуры. Так, в работе [73] было экспериментально установлено, что модуль Юнга остается постоянным для некоторых ферритах в температурном диапазоне до 800 °С, вследствие чего для наших условий модуль Юнга может считаться параметром не зависящим от температуры.

Использование соотношений констант K_I и λ_s и намагниченности насыщения M_s позволяет получить следующие температурные зависимости [74]:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[\frac{M_s T}{M_s(0)} \right]^m, \quad (3.3)$$

$$\frac{\lambda_s(T)}{\lambda_s(0)} = \left[\frac{M_s T}{M_s(0)} \right]^n. \quad (3.4)$$

По классической теории Зинера, в работе [66] было установлено соотношение $K_I \sim M_s^3$, что хорошо согласовывается с экспериментально полученными данными работы [7]. Также в данной работе была установлена незначительная зависимость λ_s от температуры, на основании чего получен вывод, что для формул (3.3) и (3.4) значения n меньше m .

3.2. Вывод феноменологического выражения с явной зависимостью начальной магнитной проницаемости от температуры

Согласно теории Нееля температурная зависимость намагниченности насыщения M_s может определяться посредством суперпозиции функций Бриллюэна. Конкретный вид температурной зависимости намагниченности насыщения имеет значительную зависимость от соотношения обменных взаимодействий внутри подрешеток A и B и межподрешеточного взаимодействия A - B . Для всех ферритов, которые имеют шпинельную структуру характерны температурные зависимости намагниченности типа Q и R . Такие зависимости подобны температурным зависимостям ферромагнетиков, однако они обладают различной степенью выпуклости кривых. Согласно [66] степень выпуклости кривых зависит от соотношения молекулярных полей подрешеток A и B .

В случае разложения функции Бриллюэна в ряд в окрестностях температуры Кюри, получим следующее выражение [50]:

$$M_s(T) = M_s(0) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^{1/2}. \quad (3.5)$$

Выражение (3.5) может быть рассмотрено как полином, с помощью которого аппроксимируются экспериментальные температурные зависимости намагниченности насыщения M_s . Если в данной выражении заменить степень $1/2$ обобщенным показателем f , то данный параметр

станет показателем структурной и химической чувствительности с экспериментальными значениями от 0.33 до 1.96, как это было установлено в работах [50, 75]. Химически гомогенные материалы имеют показатель f равный 0.5 [50]. Исходя из этого, получаем следующее выражение для температурной зависимости намагниченности насыщения:

$$M_s(T) = M_s(0) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^f. \quad (3.6)$$

Если полученное выражение (3.6) подставить в выражения (3.3), (3.4) и (3.1), получится температурная зависимость начальной магнитной проницаемости в качестве явной функции от температуры:

$$\mu_i(T) - 1 = \left[\frac{\left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\delta}{\alpha \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\gamma + \beta} \right]^g, \quad (3.7)$$

где коэффициенты α , β , γ , δ определяются по следующим выражениям:

$$\alpha = \frac{K_1(0)}{M_S^r(0)}; \quad (3.8)$$

$$\beta = \frac{\lambda_s(0)}{M_S^r(0)} \sigma; \quad (3.9)$$

$$\delta = (r - n)f; \quad (3.10)$$

$$\gamma = (m - n)f. \quad (3.11)$$

В том случае, если параметры δ и γ имеют положительные значения, функция (3.7) описывает ассиметричную кривую с пиком, которая является характерной для типичных температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости. Дифференцирование функции (3.7) показывает, что положение максимума температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и величина данного максимума имеют следующий вид:

$$\frac{T_c - T_{\max}}{T_c} = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \left(\frac{\gamma}{\delta} - 1\right)^{1/\gamma}; \quad (3.12)$$

$$\mu_{imax} - 1 = \left[\frac{\left(\frac{\gamma}{\delta} - 1\right)^{\frac{\delta}{\gamma}} \left(1 - \frac{\delta}{\gamma}\right)}{\alpha \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{1 - \frac{\delta}{\gamma}}} \right]^g \quad (3.13)$$

Как видно из выражений (3.12) и (3.13), если коэффициенты δ и γ будут постоянны, знаки параметров α и β будут совпадать, и будет выполняться неравенство $\delta/\gamma < 1$, ширина пика температурной зависимости $\mu_i(T)$ будет увеличиваться в случае увеличения отношения β/α , в то время как интенсивность пика будет снижаться.

В том случае, если механизм перемагничивания, который представлен коэффициентом r , остается неизменным и функциональная связь между параметрами K_I , λ_s и M_s , которая представлена коэффициентами m и n остается также неизменной, параметры δ и γ будут пропорциональными друг другу:

$$\frac{\gamma}{\delta} = \frac{(m - n)}{(r - n)} = \text{const}. \quad (3.14)$$

Если будет соблюдаться условие (3.14), то в качестве независимых подгоночных параметров для выражения (3.7) могут быть использованы параметры α , β , γ , δ . В том случае, если какого-нибудь из условий $m = \text{const}$, $n = \text{const}$, $r = \text{const}$ не будет соблюдаться, в качестве подгоночных параметров будут выступать α , β , γ , δ .

Показатель g определяется выбранным механизмом перемагничивания. Так, для модели, предложенной Керстеном (в случае цилиндрического изгиба доменных стенок) данный показатель составляет 0.5, для модели вращения магнитных моментов $g = 1$, для модели сферического изгиба доменных стенок, которые закреплены по границам зерен $g = 2$ [7].

Наиболее ясной физической интерпретацией обладают подгоночные параметры α и β . Величины данных параметров обратно пропорциональны намагниченности насыщения 0 К в степени r . Это обусловлено чувствительностью данных подгоночных параметров к диамагнитным замещениям, катионному распределению, а также введению катионов со спиновыми моментами, отличающимися от ионов Fe^{3+} , в решетку феррита.

Поскольку механизмы магнитострикции и кристаллографической анизотропии имеют одинаковую природу, дефекты, которые искажают локальную симметрию внутрикристаллических полей, либо примеси, обладающие отличающейся энергией спин-орбитального взаимодействия, будут являться причиной возникновения коррелированных изменений констант K_I и λ_s . Изменение данных констант повлечет за собой пропорциональное изменение коэффициентов a и b . В том случае, если средний уровень упругих напряжений σ будет оставаться постоянным, вышеперечисленные причины приведут к пропорциональному изменению параметров α и β ($\beta/\alpha = const$), что повлечет за собой соответствующее изменение формы кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости $\mu_i(T)$.

Параметр σ изменится в том случае, если образец подвергнется какой-либо обработке, включающей в себя изменение содержания немагнитных фазовых включений, микротрещин или пор в исследуемом образце. Такое изменение данного параметра обусловлено тем, что все виды включений являются источниками полей упругих напряжений. Из этого следует вывод, что отношение $\beta/\alpha \sim \sigma$ не останется постоянным. Поэтому, учитывая взаимосвязь содержания инородных включений с параметром σ , в качестве интегральной меры гомогенности ферритов можно предложить величину отношения параметров β/α .

Отношение параметров β/α может служить характеристикой гомогенность исследуемого образца в целом, поскольку при измерении магнитной проницаемости μ_n сигнал формируется всем объемом образца.

Для образцов ферритовой керамики упомянутые выше немагнитные включения крупных размеров, такие как трещины и поры, могут являться источниками размагничивающих полей, которые искажают форму температурной кривой начальной магнитной проницаемости $\mu_i(T)$. Поэтому для аппроксимации экспериментальных зависимостей прямое использование формулы (3.7) не всегда является правомерным. Влияние размагничивающих полей может быть учтено при помощи общего соотношения между магнитной проницаемостью материала μ_i и экспериментально наблюдаемыми значениями μ_i' [7, 50]:

$$\mu_i' = \frac{\mu_i}{1 + N(\mu_i - 1)}, \quad (3.15)$$

где N – величина размагничивающего фактора.

Путем подстановки выражения (3.15) в выражение (3.7), получается следующая система уравнений:

$$\mu_i' = \frac{1 + x}{1 + Nx},$$

$$x = \left[\frac{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\delta}{\alpha \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\gamma + \beta} \right]^g. \quad (3.15)$$

Данная система уравнений (3.16) описывает экспериментально измеренный температурный ход $\mu_i'(T)$ и позволяет определять разницу между размагничивающими факторами двух образцов при условии минимального различия магнитного состояния объема зерен.

Выражение (3.15) при предположении условия $\mu_n \gg 1$ может быть преобразовано:

$$\frac{1}{\mu'_1} - \frac{1}{\mu'_2} = \left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2} \right) + (N_1 - N_2). \quad (3.16)$$

Если $\mu_1(T) \approx \mu_2(T)$, то $\frac{1}{\mu_{01}} - \frac{1}{\mu_{02}} \approx 0$. Получаем:

$$\frac{1}{\mu'_{i1}} - \frac{1}{\mu'_{i2}} = N_1 - N_2 \neq f(T). \quad (3.17)$$

Таким образом, в случае одинакового магнитного состояния зерен разность обратных значений температурных ходов является независимой от температуры. Величина разности обратных температурных ходов равна разности размагничивающих факторов двух сравниваемых образцов. Реализовать подобную ситуацию можно при изготовлении керамических изделий, спеченных в одинаковых температурно-временных режимах, но обладающих разной пористостью.

3.3. Зависимость формы кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости от параметров аналитического выражения

Температурный ход начальной магнитной проницаемости обладает рядом параметров, которые характеризуют форму зависимости $\mu_i(T)$. Такими параметрами являются:

- положение максимума кривой (относительно температуры Кюри) на температурной оси (T_m);
- величина μ_i в максимуме зависимости (μ_{imax});
- величина μ_{ik} при комнатной температуре (в точке, наиболее удаленной от точки максимума).

Все обозначенные параметры могут быть использованы как количественная характеристика формы температурной кривой $\mu_i(T)$.

Для оценки допустимой точности определения подгоночных параметров с учетом существующей погрешности измерения начальной магнитной проницаемости, составляющей $\sim 5\%$ будут рассмотрены

параметры формы кривой температурной зависимости, а также степени их зависимости от величин подгоночных коэффициентов. Также полученная информация может использоваться при проведении визуального анализа изменений структурного состояния исследуемых образцов в зависимости от характера трансформирования зависимостей $\mu_i(T)$.

Таким образом, по характеру трансформации экспериментальных зависимостей $\mu_i(T)$ можно давать оценку структурным изменениям в материале, обусловленным усилением либо ослаблением размагничивающих полей, а также оценивать изменение уровня дефектов.

Математические модели физических процессов в твердом теле основаны на математическом описании с помощью выражений и их систем определённого процесса или явления.

При построении математической модели измерения начальной магнитной проницаемости при различных температурах, включая точку Кюри, будем использовать выведенное феноменологическое выражение для явной зависимости μ_i от температуры T (3.7). Выясним характер изменения расчетной кривой $\mu_i(T)$ в зависимости от уровня дефектности β/α , размагничивающего фактора N , а также параметров α , β , δ , γ . Перечисленные параметры являются главными факторами процесса моделирования.

Для работы была выбрана типичная зависимость первого типа $\mu_i(T)$ для термически спеченного образца ($T_{СП}=1010$ °С, $t_{СП} = 120$ мин). На рисунке 3.1a представлена расчётная кривая μ_i с оптимально подогнанными параметрами, проходящая через экспериментальные символы. Здесь же построены кривые с измененными значениями параметров δ . При этом значения других параметров оставались неизменными. На рисунке 3.1b представлены кривые с измененными значениями параметра γ . При аппроксимации экспериментальной

зависимости $\mu_i(T)$ выражением (3.16) были получены значения подгоночных параметров: $\alpha = 0,1339$; $\beta = 8,8 \cdot 10^{-4}$; $\delta = 1,1456$; $\gamma = 2,1736$; $N = 1,76 \cdot 10^{-3}$; $T_c = 283,2$; $g = 2$.

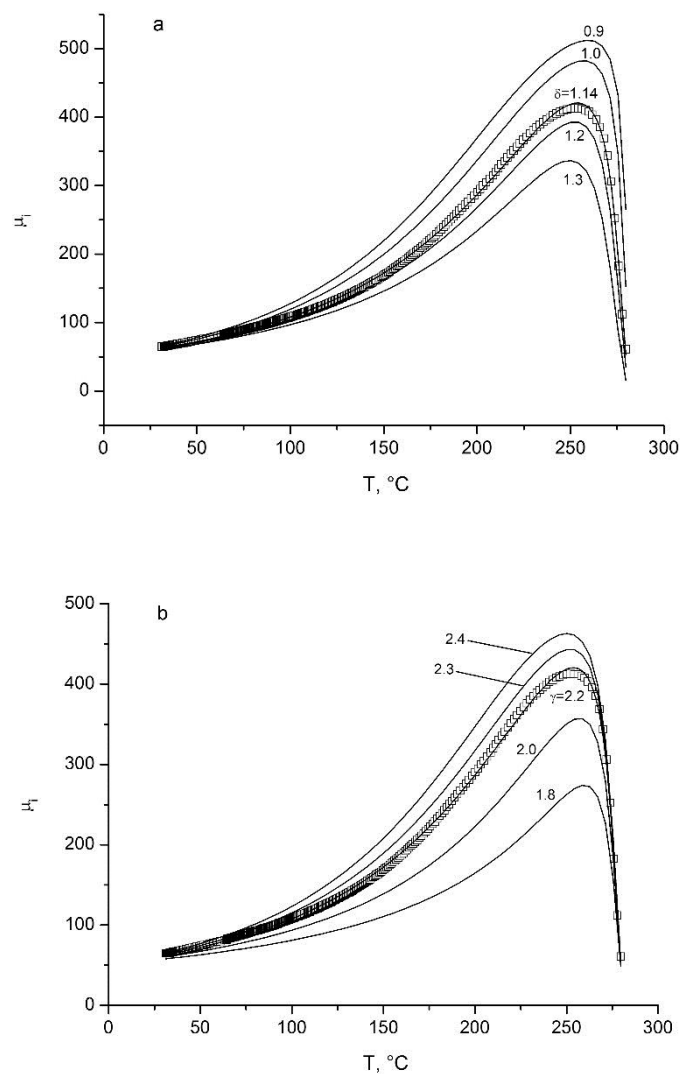


Рисунок 3.1 – Трансформация температурных зависимостей $\mu_i(T)$ при варьировании параметров уравнения (3.16) δ (a) и γ (b). Параметры α , β , N неизменны. Символы – экспериментальные данные.

Сплошные линии – расчетные данные.

Из рисунка 3.1 видно, что подгоночные параметры δ и γ приблизительно в равной степени определяют $\mu_{i\max}$. Однако с ростом δ значения $\mu_{i\max}$ падают, а с ростом γ наоборот, убывают. Положение

максимума $\mu_i(T)$ относительно точки Кюри – T_m растет с ростом значений обоих параметров.

На рисунке 3.2 представлены аналогичные зависимости $\mu_i(T)$ для параметров уравнения (3.16) α (рис. 3.2a) и β (рис. 3.2b).

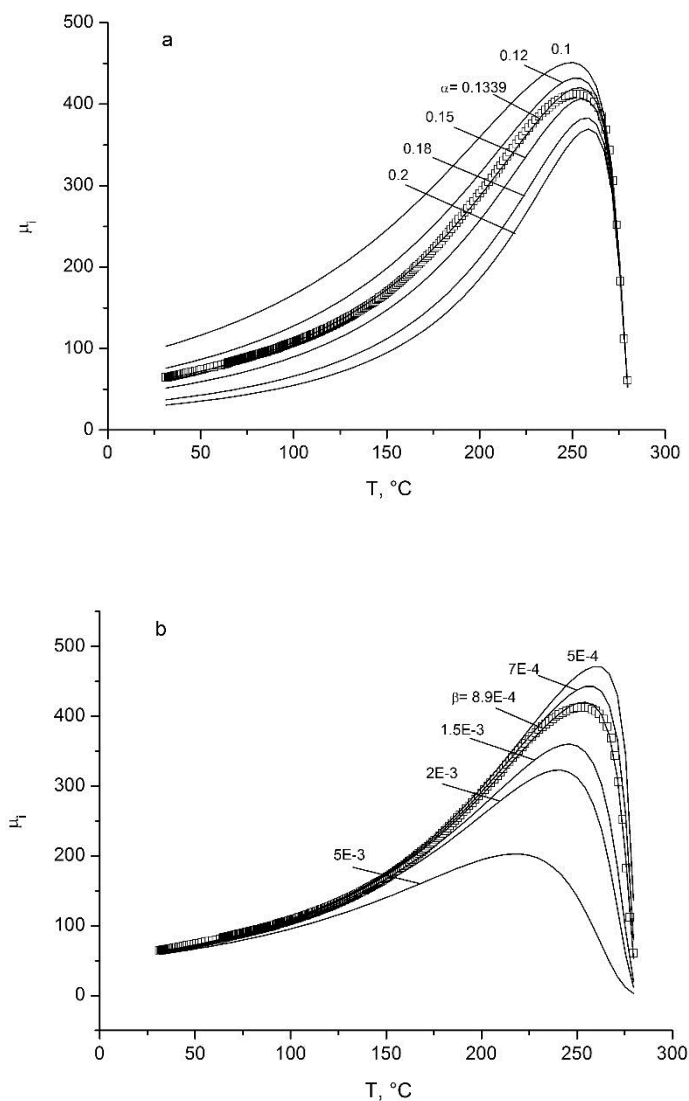


Рисунок 3.2 – Трансформация температурных зависимостей $\mu_i(T)$ при варьировании параметров уравнения (3.16) α (a) и β (b). Параметры δ , γ , N неизменны. Символы – экспериментальные данные.

Сплошные линии – расчетные данные.

Из рисунка 3.2 следует, что с ростом параметра α наблюдается снижение как μ_{imax} так и μ_{ik} , а также T_m . С увеличением параметра β на порядок величины происходит значительные снижения μ_{imax} и рост T_m .

На рисунке 3.3а представлены зависимости $\mu_i(T)$ при варьировании уровня дефектности, β/α , а на рис. 3.3б показаны зависимости $\mu_i(T)$ для различных значений N при неизменных остальных параметрах.

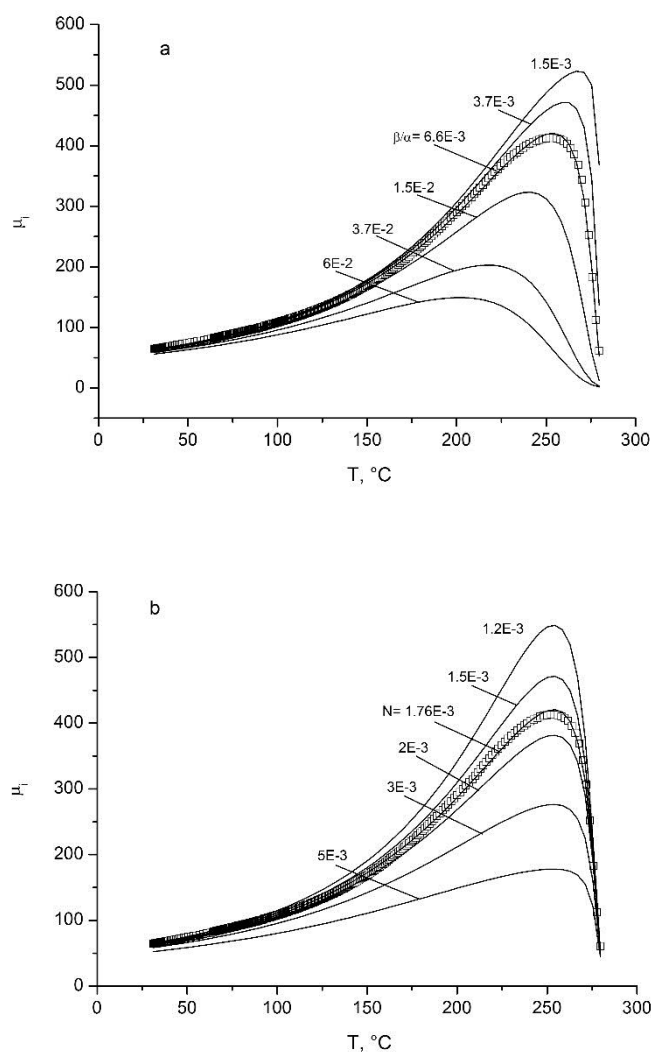


Рисунок 3.3 – Трансформация температурных зависимостей $\mu_i(T)$ при варьировании уровня дефектов β/α (а) и размагничивающего фактора N (б). Параметры δ , γ неизменны. Символы – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчетные данные.

Из анализа данного рисунка следует, что с ростом уровня дефектов β/α происходит значительное снижение μ_{imax} и рост T_m . При этом значения μ_{ik} остаются без изменений. С ростом N происходит монотонное снижение магнитной проницаемости во всем температурном диапазоне измерений μ_i , кроме того темп снижения увеличивается по мере роста температуры, что приводит к сглаживанию зависимости $\mu_i(T)$. С ростом N происходит значительное снижение μ_{imax} и небольшое уменьшение T_m .

Из анализа рисунков 3.1 – 3.3 следует, что наиболее чувствительными параметрами для влияния на форму кривой $\mu_i(T)$ являются размагничивающий фактор N и уровень дефектов β/α . Также величина μ_{imax} оказалась наиболее чувствительна к данным параметрам.

Изменение β (изменение упругих напряжений) вызывают слабые изменения чувствительности начальной магнитной проницаемости при комнатной температуре μ_{ik} , а сама чувствительность составляет менее 1 %. Гораздо сильнее относительные изменения μ_{imax} . Так же более выражена зависимость чувствительности T_m к величине β и уровню дефектов β/α . Таким образом, по увеличению смещения максимума кривой $\mu_i(T)$ относительно точки Кюри (T_m) можно оценивать изменения упругих напряжений ферритового материала.

Величина μ_{ik} оказалась наиболее чувствительна к значениям параметра α , варьирование других подгоночных параметров не оказывало заметного влияния на данную величину.

Параметр μ_{imax} кривой $\mu_i(T)$ является одним из самых структурночувствительных параметров. Данный параметр хорошо чувствителен как к N , β так и β/α и достаточно чувствителен к другим подгоночным параметрам α , δ , γ . Чувствительность μ_{imax} при небольших значениях N не большая, однако по мере роста N сильно возрастает.

3.4. Методика математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости

После получения экспериментальной температурной зависимости $\mu_i(T)$ необходимо по форме кривой визуально определить к какому типу относится зависимость. В случае если кривая $\mu_i(T)$ первого типа – в виде классической асимметрической функции с резким падением значений μ_i в районе точки Кюри (рисунок 3.4) то применяется выражение (3.16) для аппроксимации экспериментальных данных.

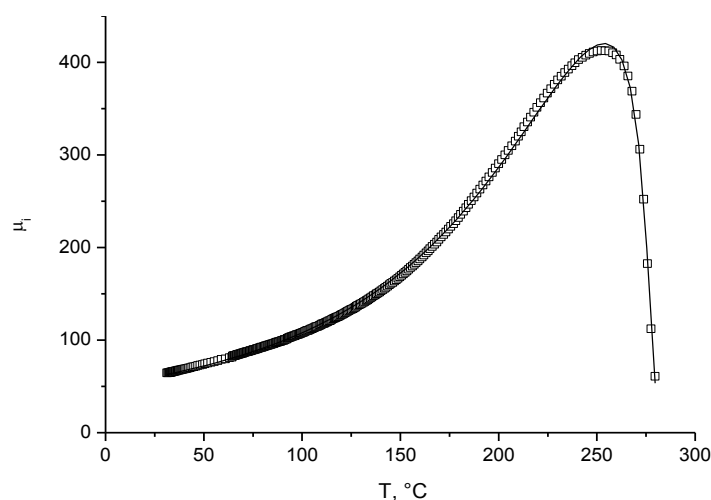


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости для образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики, спеченной в лабораторных условиях при 1010°C в течение 2 ч

Для второго типа зависимости характерен дополнительный пик Гопкинсона в окрестности точки Кюри (рисунки 3.5, 3.6).

Для математического анализа кривых $\mu_i(T)$ первого типа необходимо применять пользовательскую функцию *Mu1* пакета Origin 9.0 с заданными начальными значениями параметров выражения (3.16). После окончания итераций (при минимальной и неизменной ошибке Chi^2/Dof по методу наименьших квадратов) по значениям отношения β/α можно судить об уровне дефектов в исследуемом образце ферритовой керамики.

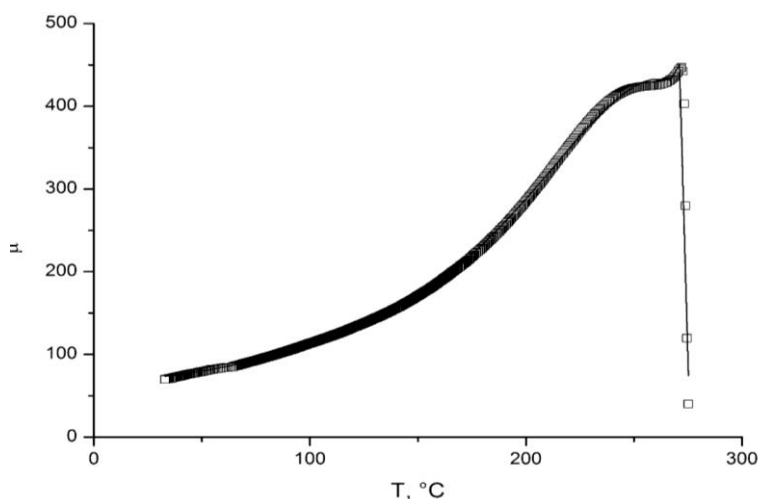


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости для образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики, спеченной в лабораторных условиях при 1100°C в течение 1 ч

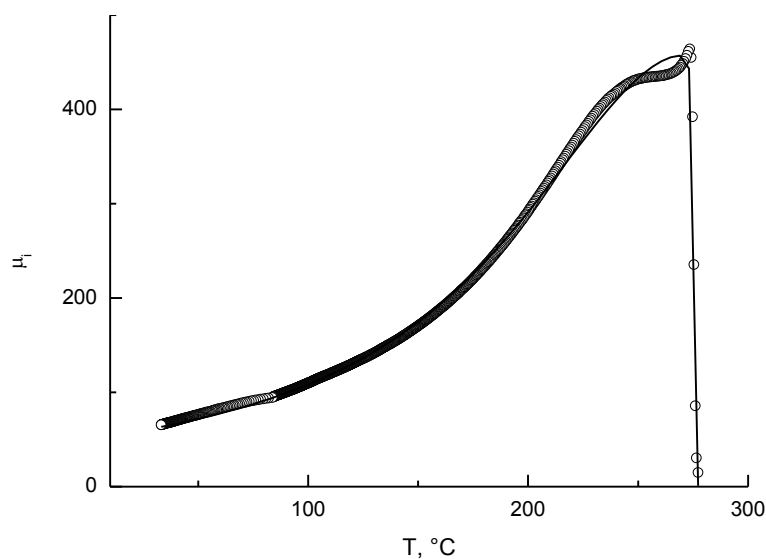


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости для образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики, спеченной в заводских условиях.

Как видно из рисунков 3.4–3.6 расчетная кривая хорошо описывает экспериментальную зависимость с минимальной величиной

среднеквадратического отклонения по методу наименьших квадратов (таблица 3.1).

В таблице 3.1 приведены результаты математической обработки («подгонки») для температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости образцов спеченных как в лабораторных условиях при $T_{\text{СП}}=1010$ °С и времени спекания 2 ч (рисунок 3.4) и $T_{\text{СП}}=1100$ °С и времени 1 ч (рисунок 3.5), так и в заводских условиях (SL-187) (рисунок 3.6). Также в таблице 3.2 представлены значения максимумов температурных зависимостей μ_i вблизи точки Кюри – μ_{max} .

Таблица 3.2 – Расчётные параметры (результаты аппроксимации)

Режимы спекания	α	β	N	$T_c, \text{°C}$	μ_{max}	β/α
$T_{\text{СП}}=1010$ С, $t_{\text{СП}}=2$ ч	0.13391 ± 0.00032	0.00088 ± 0.00019	0.00176 ± 0.00003	283.25869 ± 0.31948	427	$6.5 \cdot 10^{-3}$
$T_{\text{СП}}=1100$ С, $t_{\text{СП}}=1$ ч	0.13958 ± 0.00036	0.00164 ± 0.00035	0.00165 ± 0.00006	280.38963 ± 0.26319	385	$1.2 \cdot 10^{-2}$
Промышленное изделие SL-187	0.13425 ± 0.0004	2.278E-6 $\pm 9.0966\text{E-}$ 7	0.00216 $\pm 4.4101\text{E-}$ 6	277.26748 ± 0.0249	464	$2 \cdot 10^{-5}$

Значения μ_{max} позволяют оценить структурное совершенство феррита. Для лабораторных образцов оно выше в режиме 1010 °С 2 ч ввиду меньшей пористости. Сравнение полученных абсолютных значений μ_{max} с полученным для промышленного изделия представляется нам некорректным ввиду разных источников начальных реагентов для изготовления образцов феррита.

Пик Гопкинсона на температурной зависимости НМП полученный для промышленного изделия (Рисунки 3.5–3.6) обнаруживает эффект увеличения начальной магнитной проницаемости в окрестности точки

Кюри вследствие резкого падения кристаллографической магнитной анизотропии. Такое поведение в свою очередь обуславливается переходом магнитных частиц (доменов) в суперпарамагнитное состояние, которое присуще однодоменному состоянию в случае, когда размер доменов и средний размер зерен оказываются одинаковыми, например, в случае наночастиц [139–141].

Интегральный уровень дефектного состояния ферритовой керамики одинакового химического состава определяется соотношением параметров β/α . Сравним уровень дефектного состояния образцов спеченных в лабораторных условиях с промышленным изделием из феррита такого же химического состава, обладающего стандартным набором электромагнитных параметров.

Из таблицы 3.1 видно, что для образцов спечённых в лабораторных условиях параметр β/α имеет наименьшее значение у образца, спеченного при $T_{СП}=1010\text{ C}$, $t_{СП}=2\text{ ч}$.

Также можно видеть, что у промышленного изделия β/α еще ниже. Как уже было показано выше, это отношение связано с упругими напряжениями материала, следовательно, у опорного материала упругие напряжения меньше по сравнению с лабораторными образцами. Среди лабораторных образцов режим спекания $T_{СП}=1010^{\circ}\text{C}$ $t_{СП}=2\text{ ч}$ оказывается наиболее оптимальным как с точки зрения структурного совершенства материала, так и интегрального уровня дефектного состояния (минимальных упругих напряжений).

Известно, что важной характеристикой дефектного состояния кристаллических тел является ширина дифракционного максимума. Для сравнения предложенного метода оценки уровня дефектов с другими методами проведены расчеты истинного физического уширения рентгеновского дифракционного отражения для тех же образцов.

Расчет уширения δ проводили в соответствии с рефлексом [400] ($\approx 43.5^\circ$) по отношению к стандартному образцу с низкими микронапряжениями на уровне 10^{-4} , а также с областью когерентного рассеяния 0.012 мкм (таблица 3.2).

На рисунке 3.7 показан рефлекс [400] для всех типов исследуемых образцов.

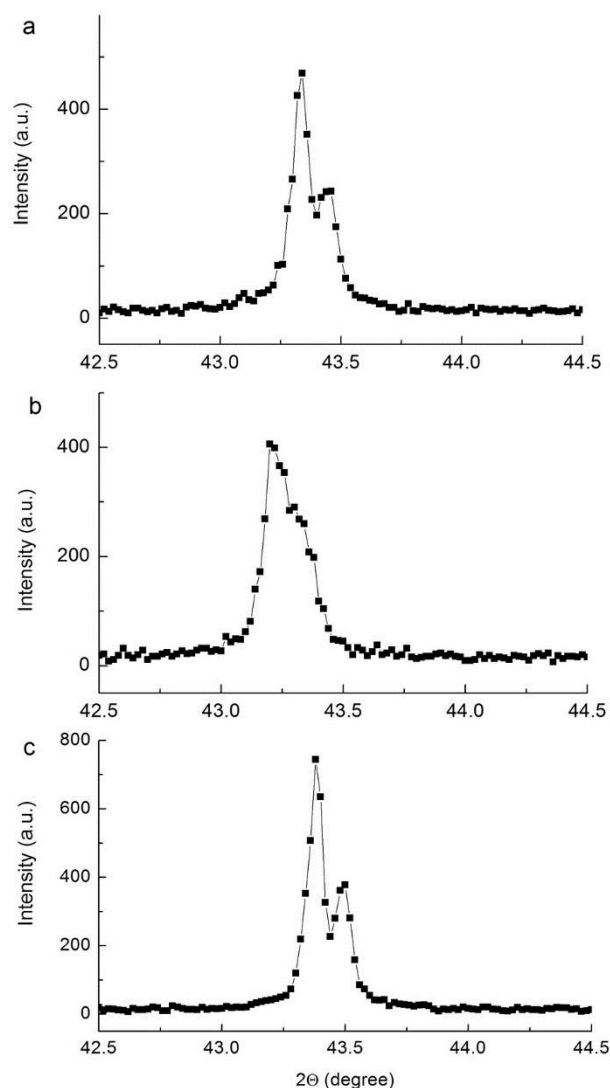


Рисунок 3.7 – Рефлекс [400] для литий-титан-цинковой ферритовой керамики, спеченной в лабораторных условиях при $T_{\text{сп}}=1010^\circ\text{C}$ $t_{\text{сп}}=2$ ч (a); $T_{\text{сп}}=1100^\circ\text{C}$ $t_{\text{сп}}=1$ ч (b) и для промышленного изделия (c).

Для расчета ширины рефлексов использовался программный комплекс Origin 9.0. Параметр δ вычисляли по выражению (2.15), представленному в разделе 2.5. Дуплетные рефлексы разложены по гауссовым компонентам.

Таблица 3.3 – Истинное физическое уширение для дифракционного отражения [400].

Тип образца	$W, ^\circ$	$\delta, ^\circ$
Стандартный	0.083	-
$T_{\text{сп}}=1010\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{сп}}=2\text{ ч}$	0.170	0.148
$T_{\text{сп}}=1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{сп}}=1\text{ ч}$	0.176	0.155
Промышленное изделие	0.139	0.112

Из таблицы 3.3 видно, что истинное физическое уширение минимально для промышленного изделия, а наибольшая величина для образца, спеченного в лабораторных условиях при $T_{\text{сп}}=1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{сп}}=1\text{ ч}$. Такие данные хорошо согласуются со значениями параметра β/α , представленными в таблице 3.1. Однако величина δ увеличивается примерно на 40%. Следовательно, чувствительность предложенного метода оценки уровня дефектов по результатам анализа температурной зависимости исходной проницаемости значительно превышает чувствительность типовых рентгеновских методов.

Таким образом, данные об уровне дефектов, полученные предложенным методом, хорошо согласуются с рентгеновскими данными. Сравнение также показало высокую чувствительность метода оценки дефектности по температурной зависимости начальной магнитной проницаемости.

3.5. Выводы по Главе 3.

1. Получено аналитическое выражение, описывающее температурную зависимость начальной магнитной проницаемости.

2. Определены зависимости формы кривой $\mu_i(T)$ от параметров феноменологического выражения.

3. Показано, что наиболее чувствительными подгоночными параметрами феноменологического выражения для влияния на форму температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и ее максимум являются размагничивающий фактор N и дефектность (параметр β/α).

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ АПРОБИРОВАНИЕ МЕТОДА ОЦЕНКИ ДЕФЕКТНОГО СОСТОЯНИЯ ЛИТИЙ-ТИТАН- ЦИНКОВОЙ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

4.1. Исследование влияния режимов спекания на микроструктуру, магнитные свойства и дефектность литий-титан-цинковой ферритовой керамики

В своем большинстве феррошпинели относятся к классу магнитомягких ферритов. Литиевые и литий замещенные ферриты имеют малые нерезонансные потери, высокую прямоугольность петли гистерезиса и высокую температуру Кюри.

Важнейшим свойством ферритовой керамики являются статические магнитные характеристики, такие, как начальная магнитная проницаемость μ_0 , коэрцитивная сила H_c и другие параметры петли гистерезиса. Такие характеристики имеют высокую структурную чувствительность, хорошую теоретическую привязку к определенным параметрам дефектности и, поэтому, могут использоваться в качестве индикаторов состояния дефектности и фазового состава ферритового материала.

Известно, что процессы намагничивания в магнитомягких ферритах определяются в основном динамикой движения доменных стенок, которую определяют действия сил торможения. Силы торможения возникают со стороны дефектов исследуемого материала.

В теории начальной магнитной проницаемости процессов смещения центральным является вопрос о происхождении сил, которые препятствуют смещению доменных стенок. Из-за взаимосвязи этих сил с наличием дефектов кристалла, их характер напрямую зависит от распределения дефектов в кристалле, их вида, а также от микроструктуры исследуемого образца в целом. Как было рассмотрено ранее каждому материалу присущ свой набор дефектов, поэтому были разработаны различные модели начальной магнитной проницаемости, которые могут

варьироваться в зависимости от условий исследования. В настоящее время основными моделями НМП разработанными для поликристаллических ферритов являются модель Глобу и модель Смита и Вейна. Основным положением в этих теориях является то, что параметры, определяющие движение доменных стенок, зависят от размеров этих стенок. В свою очередь, размеры стенок зависят от размеров зерен. Модель Смита и Вейна [20] функционирует при тех же предположениях, что и модель Глобу, но также учитывает увеличение энергии магнитных зарядов при изгибе доменной стенки. Таким образом, процесс движения доменной стенки и величина НМП определяются средним размером зерна D и $\mu_i \sim D$ [20, 76].. Однако данные модели в ряде статей подвергались сомнению в виду ряда экспериментальных фактов. Так в работе [77] μ_i не зависит от D . По данным работ [78, 79] в некоторых случаях с ростом температуры спекания T_s и D наблюдалось уменьшение μ_i . Такое поведение авторы связывают с влиянием образования внутризеренных пор, которые в свою очередь генерируют большие по величине размагничивающие поля, а также ухудшают условия для смещения доменных стенок в объеме зерна феррита и соответственно уменьшают μ . Увеличение D и μ_i с ростом T_s феррита наблюдается в температурном интервале до оптимального значения. В нескольких перечисленных выше работ указывается, что значения этой оптимальной T_s определяются химическим составом образцов [80]. Другим фактором, влияющим на ухудшение магнитных свойств и величину μ может являться ухудшение микроструктуры вследствие увеличения дисперсии размера зерен ферритовой керамики.

Характерной чертой ферритовой керамики шпинельной группы является сильная зависимость магнитных свойств и в том числе температурной зависимости μ от микроструктуры образцов. Последняя, в

свою очередь, может определяться режимами спекания образцов (температурой и временем спекания) [81].

Большая часть трудов посвященных исследованию температурной зависимости μ рассматривает влияние добавок (химического состава) на вид кривой и точку Кюри [82]. В другой части современных работ, касающихся исследования и анализа температурных зависимостей магнитных свойств ферритов, указывается на влияние гомогенности на резкость падения зависимости $\mu_i(T)$ в районе точки Кюри [83].

Таким образом, по виду зависимости $\mu_i(T)$ можно оценить химическую гомогенность ферритовой керамики. Известно, что химическую гомогенность керамики можно улучшить путем замены стандартной керамической технологии на другую более совершенную, например, на популярную золь-гель технологию [84], метод прекурсора цитрата [85] либо радиационно-термический метод [86].

К сожалению, в литературе практически отсутствуют систематические данные относительно влияния микроструктуры $LiTiZn$ феррита (плотность, пористость, средний размер зерен) на его температурную зависимость μ . Подобные исследования в какой-то степени были проведены для $NiCuZn$ феррита. Показано, что μ феррита связана с намагниченностью и ионной структурой, тем самым температурная зависимость μ может выступать в качестве теста на фазовый состав и однородность (гомогенность) ионной структуры образцов феррита [87]. Однако в этой работе отсутствуют данные о взаимосвязи микроструктуры и дефектного состояния ферритовой керамики.

При производстве ферритов и оперативном контроле их технологических параметров существует необходимость в структурночувствительных методах оценки дефектного состояния ферромагнитной керамики. В настоящей работе исследовались основные

магнитные, микроструктурные и физические свойства ферритовой керамики полученной при различных режимах спекания с целью определения режима спекания с оптимальным набором характеристик. Также дается оценка уровня дефектности ферритовой керамики.

В качестве основной структурочувствительной характеристики феррита была выбрана температурная зависимость начальной магнитной проницаемости.

В этом случае температурные измерения начальной магнитной проницаемости μ_i и тангенса угла магнитных потерь в области температур, включающих точку Кюри, позволяют получить информацию в виде изменения чувствительного параметра μ_i в широком диапазоне температур, в котором разрушаются магнитные домены и ферромагнитный материал становится парамагнетиком. При этом по форме кривой, возможно, качественно оценивать уровень дефектного состояния ферритовой керамики. Возрастающий участок зависимости $\mu_i(T)$ является структурно-чувствительным и по его форме можно извлекать информацию не только о точке Кюри, но и о дефектном состоянии феррита путем сравнения с кривыми, полученными для стандартных образцов, для которых характерна наименьшая дефектность (промышленно-получаемые образцы с заданным набором электромагнитных параметров).

В настоящей работе исследуемый феррит был синтезирован с использованием классической керамической технологии. Компактирование образцов в форме дисков и тороидов проводилось с использованием одностороннего холодного прессования с использованием гидравлического пресса ПГр-10. Давление составляло 200 МПа. Выдержка в течение трех минут.

Для спекания ферритовых образцов было использовано 4 режима: $T_s=1010$ °С, $t_s=2$ h; $T_s=1050$ °С, $t_s=1$ h; $T_s=1100$ °С, $t_s=1$ h; $T_s=1150$ °С, $t_s=1$ h. Здесь T_s – температура спекания, t_s – длительность изотермической

выдержки. После спекания в лаборатории образцы имели форму тороидов с размерами: $D=18.5$ мм, $d=14$ мм, толщина $h=2$ мм; диски с размерами 13×22.5 мм. Тороиды из исследуемого феррита использовались в качестве сердечников катушки индуктивности.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием ARL X'TRA.

Плотность и пористость исследуемых образцов ферритовой керамики измерялась при помощи метода гидростатического взвешивания на высокоточных аналитических весах Shimadzu AUW 220D.

Морфологию зерен спеченных образцов исследовали с помощью Hitachi TM-3000 сканирующего электронного микроскопа (SEM). Средний размер зерен был рассчитан по методу секущих.

Точка Кюри образцов измерялась с использованием термомагнитометрического метода, который является методом термогравиметрического анализа ТГ/ДТГ в магнитном поле. Измерения ТГ/ДТГ были выполнены прибором термического анализа STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия).

Также T_c определялась по температурной зависимости μ_i проведением касательной к кривой участка быстрого падения значений μ_i . Пересечение данной касательной с осью температур определяло значение T_c .

Намагниченность насыщения (M_s) была измерена при комнатной температуре на импульсном магнитометре Н-04 с максимальным полем 10 кЭ.

Измерение индуктивности L катушки индуктивности с сердечником из ферритового тороида проводилось мостовым методом. Измерения были проведены на низкочастотном измерителе LCR-819 в электромагнитном поле частотой 1 кГц напряженностью 0,1 Э. Исследуемый образец ферритовой керамики тороидальной формы имел однослойную обмотку из медного провода с фторопластовой изоляцией. Образец был помещен в

специальную измерительную ячейку, имеющую встроенный нагреватель. Измерения L проводили при медленном остывании образца от температуры на 50 градусов превышающую точку Кюри, для исключения влияния предыстории на начальную магнитную проницаемость. Температура контролировалась термопарой группы хромель-алюмель, измерительный спай которой прижимался к образцу.

Для измерения температурной зависимости начальной магнитной проницаемости была использована установка на базе автоматического моста LCR-819 и вольтметра В7-78/1, описание и методика работы с которой представлены в Главе 2.

Дифрактограммы полученные для всех полученных образцов ферритовой керамики подтвердили образование однофазной гомогенной кубической шпинельной структуры. На рисунке 4.1 представлена дифрактограмма ферритового образца полученного при 1010 °С 2ч. Величины (hkl) соответствующие дифракционным пикам также показаны на рисунке 4.1.

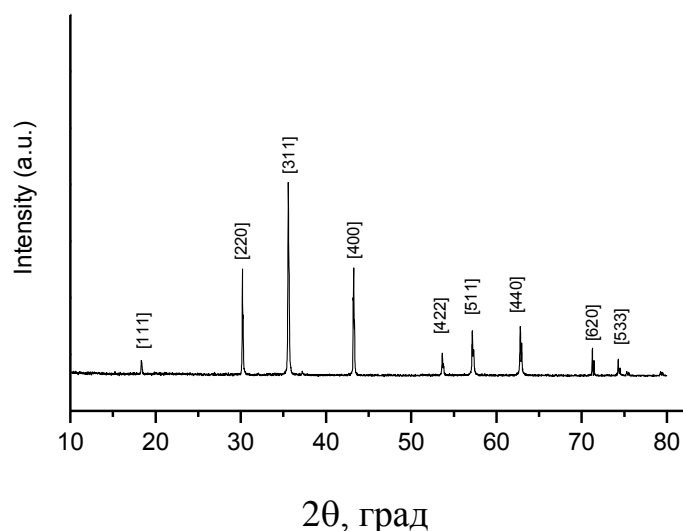


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма образцов литий-титна-цинкового феррита спеченного при 1010°С в течение двух часов.

Размер кристаллитов спеченных образцов был получен по формуле Вильямсона-Холла и параметр решетки рассчитан с использованием программы PowderCell. Размер кристаллитов для всех образцов составил около 110 нм и параметр решетки 0.8366 нм. С увеличением температуры спекания эти значения практически не изменяются.

На рисунке 4.2 показаны микрофотографии сканирующей электронной микроскопии для образцов феррита, спеченного во всех температурно-временных режимах. Для всех типов образцов керамика характеризуется поликристаллической структурой с хорошо сформированными зернами.

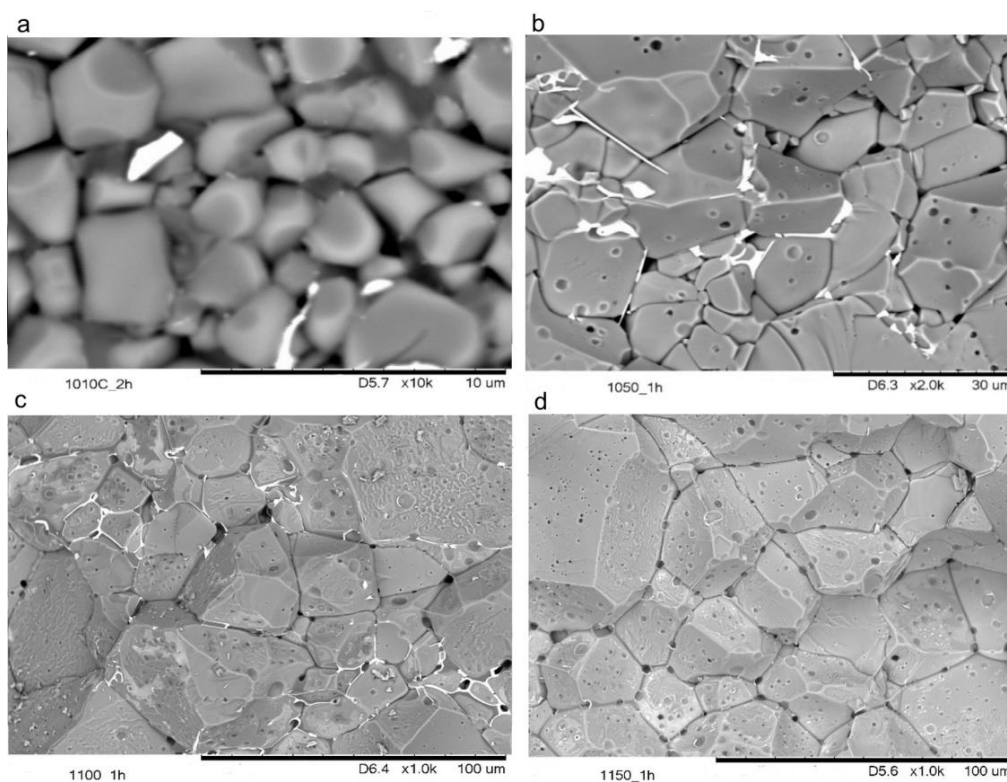


Рисунок 4.2 – Микрофотографии СЭМ образцов литий-титан-цинкового феррита спеченных при различных режимах: 1010°C 2ч (a), 1050°C 1 ч (b), 1100°C 1 ч (c), 1150°C 1ч (d).

Образцы феррита спеченные при 1050°C, 1100°C и 1150°C (рисунок 4.1 b, c, d) характеризуются большим разбросом размеров зерен, в то время как для образцов спеченных при 1010°C характерен наименьший разброс по размерам зерен. Известно, что при большом разбросе по размерам зерен ферритовой керамики ухудшаются ее магнитные и диэлектрические свойства [20].

Также на рисунке 4.2 b, c, d для образцов спеченных при температурах 1050°C, 1100°C и 1150°C характерна значительная внутризеренная пористость, которая может обусловить усиление размагничивающих полей, ухудшающих условия для смещения доменных стенок в объеме зерна феррита.

Средний размер зерен, плотность и пористость феррита представлены в таблице 4.1.

Плотность образцов спеченных при 1010°C достигла 97% от рентгеновской, и 95-96% для образцов спеченных при более высоких температурах. Из таблицы 4.1 видно, что пористость имеет тенденцию к росту с увеличением температуры спекания. Средний размер зерен при этом также увеличивается с увеличением температуры спекания.

Таблица 4.1 Микроструктура, магнитные и физические свойства *LiTiZn* ферритов.

Режим спекания	Средний размер зерен (мкм)	Плотность (г/см ³)	Пористость (%)	M _s (Гс)	T _c ^{DTG} (°C)	T _c (°C)
1010°C 2ч	2.5	4.375	2.8	147.1	274	282
1050°C 1ч	5.2	4.345	3.4	156.1	278	282
1100°C 1ч	18.1	4.354	3.2	149.4	276	281
1150°C 1ч	20.2	4.296	4.5	162.4	277	282

Удельная намагниченность насыщения измерена и представлена в таблице 4.1. Для всех образцов данная величина близка к номинальному рабочему параметру феррита марки ЗСЧ-18 составляющему 148.5 Гс. Как

известно величина намагниченности зависит от химической гомогенности материала, величина которой определяется для ферритов процессами синтеза. В нашем случае все образцы были синтезированы в абсолютно одинаковых условиях. Следовательно, и намагниченность насыщения для них должна быть схожей.

На рисунке 4.3 представлены термогравиметрические (ТГ) кривые и производные от них (ДТГ) измеренные термомагнитометрическим методом на воздухе в режиме линейного нагрева со скоростью 20 С/мин до 400 С. Постоянные магниты создающие поле напряженностью ~ 5 Э были закреплены на внешней стороне измерительной ячейки для контроля магнитного состояния образца. TG/DTG кривые приведены для образцов спеченных в режиме 1010°С 2ч.

Полученные результаты по точке Кюри измеренной термомагнитометрическим методом (T_{CDTG}) для всех ферритовых образцов представлены в таблице 4.3. Данные свидетельствуют о независимости значений T_{CDTG} от режима спекания и микроструктуры ферритовой керамики.

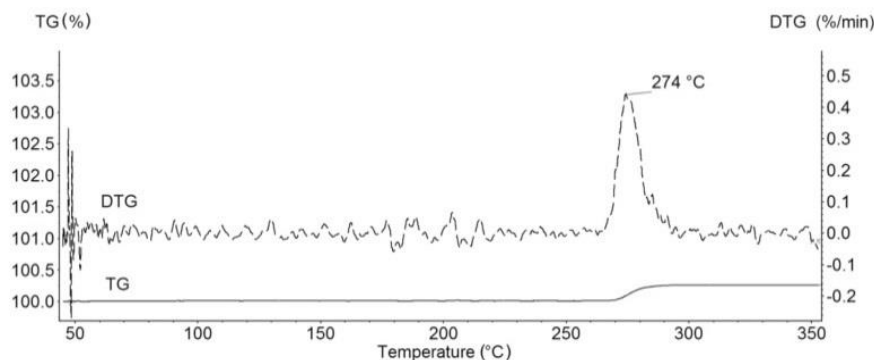


Рисунок 4.3 – TG и DTG кривые для образцов LiTiZn ферритовой керамики спеченной при 1010°С в течение 2 ч.

Известно, что точка Кюри ферромагнитных материалов определяется силой взаимодействия между подрешетками *A-B*, которая

может уменьшаться при замещении в одной из подрешеток ионов металлов [76]. Например, с появлением дефицита ионов железа в A -подрешетке происходит уменьшение магнитного момента A -подрешетки, что в свою очередь ослабит взаимодействие между подрешетками A - B и вызовет уменьшение T_c [77].

На рисунке 4.4 приведены температурные зависимости НМП $\mu_i(T)$ для образцов феррита, спеченных при различных температурно-временных режимах.

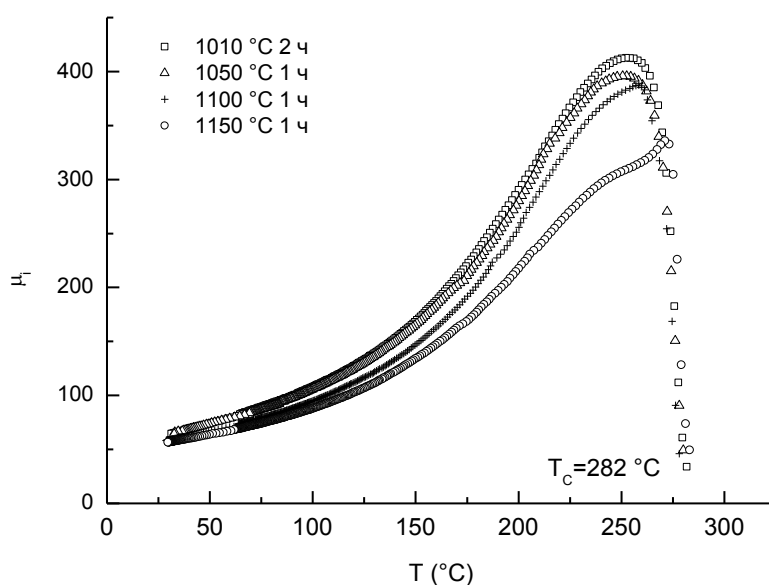


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости μ_i для образцов, спеченных при различных режимах.

Как видно из рисунка 4.4 для всех образцов феррита наблюдается резкое падение μ_i в районе точки Кюри. Такое поведение предполагает образование однофазной и химически гомогенной структуры феррита. Таким образом, полученная $LiTiZn$ ферритовая керамика показывает хорошую гомогенность.

Очевидно, что микроструктура ферритовой керамики (пористость и средний размер зерен) влияет на магнитные характеристики феррита.

Микроструктура в свою очередь определяется режимом спекания феррита (температурой и временем).

Значения T_c полученные по зависимости $\mu_i(T)$ характеризуются независимостью от режима спекания образцов (таблица 4.1). Значения T_c наиболее близки к справочным данным по значению этого параметра для данного материала (300°C), по сравнению с T_{cDTG} . Отличие T_c и T_{cDTG} возможно связано с методической погрешностью метода TG/DTG измерений в магнитном поле при линейном нагреве. Возможно, на T_{cDTG} влияет предыстория феррита. T_c были получены по зависимости $\mu_i(T)$ которая была измерена при охлаждении феррита из парамагнитного состояния. В этом случае влияние предыстории невозможно.

Форма нарастающей кривой $\mu_i(T)$ предполагает наличие одной магнитной фазы для образцов, полученных при температурах спекания 1010°C, 1050°C, 1100°C. Однако, как видно из рисунка 4.4 для образцов, спеченных при 1150°C характерно наличие двух магнитных фаз. Для образцов, спеченных при 1010°C характерен самый высокий максимум зависимости $\mu_i(T)$, а также кривая лежит выше, чем для других образцов во всем диапазоне температур. Таким образом, с увеличением температуры спекания (и соответствующим ростом среднего размера зерна) происходит уменьшение величины μ_i .

Такие результаты противоречат предыдущим исследованиям по магнитомягким ферритам, согласно которым начальная магнитная проницаемость прямо пропорциональна размеру зерен (модели начальной магнитной проницаемости Глобу и Смита и Вейна). Вероятно, здесь сказывается влияние образования дефектов внутри зерен ферритовой керамики, которые тормозят смещение доменных стенок и, следовательно, уменьшают μ_i .

Таковыми дефектами могут быть внутризеренные поры, обнаруженные на микроснимках СЭМ (Рисунок 4.2 b, c, d). Эти поры могут генерировать большие размагничивающие поля, которые негативно отражаются на движении доменных стенок. В результате магнитный вклад движения доменных стенок уменьшается и, таким образом, зависимость $\mu_i(T)$ будет уменьшаться. С увеличением числа таких пор увеличивается такое влияние. Как можно видеть из таблицы 4.1 значения пористости образцов ферритовой керамики увеличиваются с ростом температуры спекания, что подтверждает выдвинутую выше гипотезу. Подобные результаты наблюдались для других ферритов в работах [88, 89].

Значения μ_i также могут уменьшаться с ухудшением микроструктуры вследствие обнаруженного выше на рисунке 4.2 b, c, d большого разброса размеров зерен керамики, спеченной при температурах 1050°C, 1100°C, 1150°C.

Таким образом, показателем совершенства структуры или уровня ее дефектного состояния может являться величина максимума зависимости $\mu_i(T)$. Для исследованных образцов режим спекания 1010°C 2 ч оказался оптимальным с точки зрения высокой плотности и низкой пористости, наибольшего максимума зависимости $\mu_i(T)$ и, следовательно, низкого уровня дефектного состояния ферритовой керамики.

4.2. Исследование влияния диамагнитной добавки оксида алюминия на микроструктуру, магнитные свойства и дефектность литий-титан-цинковой ферритовой керамики

В данном разделе представлены результаты влияния диамагнитных добавок на уровень дефектов ферритовой керамики, ее микроструктуру и магнитные свойства. Для оценки уровня дефектов образцов был использован метод на основе математического анализа экспериментальных температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости. Модельные образцы, содержащие контролируемое количество

диамагнитной добавки Al_2O_3 послужили для проверки возможности контроля указанным методом немагнитных фаз ферритовой керамики.

Как было отмечено выше, используемая при производстве ферритов, классическая керамическая технология, обладает некоторыми недостатками, одним из которых является появление побочных фазовых включений, либо других дефектов в материале, являющихся причиной ухудшения его электромагнитных свойств. Известно, что такие свойства определяются динамикой процессов перемагничивания и магнитным состоянием материала, которые в свою очередь зависят не только от его химического состава, но и от содержания и распределения в нем дефектов. Таким образом, накопление информации о взаимосвязи дефектов с основными магнитными свойствами ферритов оказывается важным при производстве изделий из данного материала.

Процессы намагничивания ферритов определяются динамикой движения доменных границ, которая в свою очередь, определяется действием сил торможения, возникающих по причине дефектов материала. Согласно Керстену [32, 33] энергия доменной стенки снижается за счет уменьшения площади доменной стенки при пересечении немагнитных включений. Такое снижение энергии является источником сил торможения. Понижение энергии доменной стенки происходит при условии, если доменная стенка будет целиком содержать дислокацию. В таком случае происходит понижение обменной энергии магнитной кристаллографической анизотропии в местах нарушения атомного упорядочения, что в свою очередь приводит к снижению энергии доменной стенки.

В настоящее время в области ферритовой керамики большая часть исследований посвящены зависимости магнитных свойств от температуры и состава [88, 89]. При этом практически отсутствуют исследования взаимосвязи номинальных электромагнитных и диэлектрических

параметров ферритовых материалов с их дефектной структурой. Изготовленная на производстве ферритовая керамика тестируется на ряд основных параметров, которые сравниваются со справочными параметрами ферритовых материалов из каталога продукции. Из их сравнения делается вывод о качестве продукции. Уровень дефектов ферритовой керамики, обусловленных внутризеренной пористостью, немагнитными фазами, дефектами кристаллической структуры практически не исследуется.

В работе [90] был предложен структурно-чувствительный метод оценки уровня дефектов ферритовой керамики на основе анализа температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости в широком диапазоне температур, включающем точку Кюри. Для экспериментальной апробации развитых представлений о взаимосвязи параметров температурного хода $\mu_i(T)$ с уровнем дефектов ферритовой керамики в настоящей работе рассматриваются результаты исследования зависимостей $\mu_i(T)$ модельных образцов, содержащих контролируемое количество межзеренных фазовых включений оксида алюминия. Добавка оксида алюминия была выбрана за счет ее диамагнитности, которая позволит проверить возможность применения предложенного нами метода для контроля побочных немагнитных фаз исследуемых образцов ферритовой керамики. Вдобавок допирование образцов оксидом алюминия обеспечивало заданный уровень дефектов по отношению к образцам, не содержащим немагнитные добавки. Д

анные по петлям магнитного гистерезиса приводятся для сравнения предложенного метода с традиционными магнитными методами контроля качества ферритов. Данные по истинному физическому уширению рефлексов послужат для сопоставления изменения уровня дефектов в модельных образцах с прямыми рентгенографическими измерениями микродеформаций, а также для оценки чувствительности метода.

Образцы для исследований представляли собой тороиды прямоугольного сечения, спеченные в лабораторных условиях. Спекание образцов производили при температуре 1010 °С в течение 2 ч. Кроме образцов без добавок были изготовлены еще 3 партии образцов с различной концентрацией добавок Al_2O_3 – 0.1, 0.25 и 0.5 вес.%. В каждой из партий было изготовлено по 5-7 образцов.

Измерения и математическая обработка температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости проводилась по методикам, представленным в Главах 2 и 3. В результате были получены расчетные значения основных параметров феноменологического выражения, в том числе точки Кюри (T_c).

На рисунке 4.5 представлены дифрактограммы для модельных образцов $LiTiZn$ ферритовой керамики. Оказалось, что добавка даже 0.5 вес % Al_2O_3 к смеси $LiTiZn$ феррита не обнаруживается методом РФА. Концентрации добавки Al_2O_3 более 0.5% заметно влияли на химический состав феррита, вследствие чего происходил значительный рост точки Кюри (на 10 градусов для 1 % Al_2O_3). Поэтому данные с результатами добавки Al_2O_3 свыше 0.5 % не включены в данную работу.

Из рисунка 4.5 видно, что добавка Al_2O_3 влияет на интенсивность основных рефлексов дифрактограмм. Вместе с тем значения параметра решетки a (таблица 4.2) не зависят от концентрации добавки. Однако О.К.Р. и уровень микронапряжений значительно выросли с увеличением концентрации добавки.

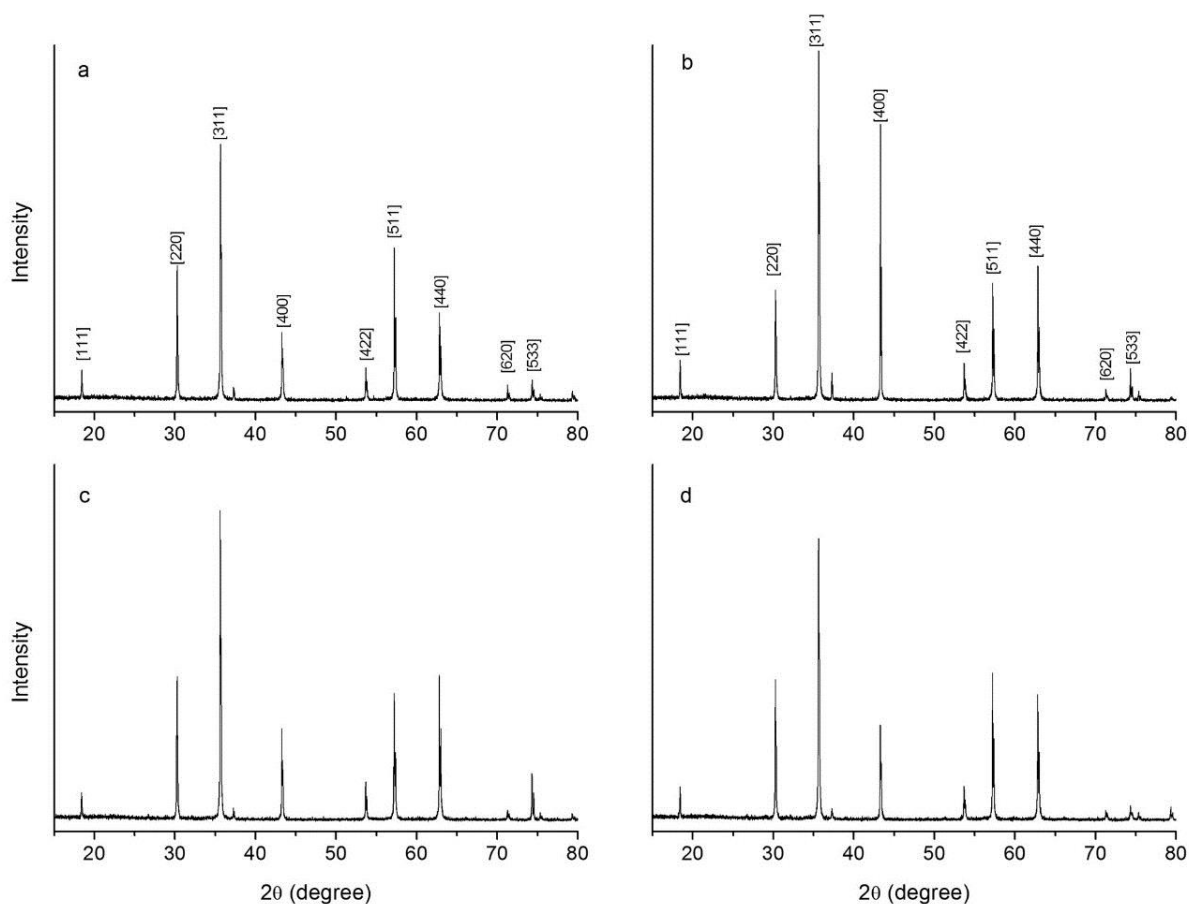


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы модельных образцов: без добавок (а); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.%; 0.25 вес.%(с) и 0.5 вес.%(d).

Таблица 4.2 – Рентгеноструктурные данные модельных образцов

Тип образцов	a (нм)	Микронапряжения· 10^4	О.К.Р. (нм)
Без добавок	0.83626	3.2	280
+0.1% Al_2O_3	0.83638	5.8	360
+0.25% Al_2O_3	0.83617	17	445
+0.5% Al_2O_3	0.83627	18.4	603

Микроструктура модельных образцов представлена микрофотографиями на рисунке 4.6.

Как видно из рисунка 4.6 форма зерен у образцов LiTiZn ферритовой керамики с добавками заметно отличается от образцов без добавок. Однако отличия в размерах зерен незначительны $D=(2.5\pm 0.4)$ мкм. Для всех

образцов наблюдается поликристаллическая структура с хорошо сформированными границами зерен. Большой разброс по размерам зерен свидетельствует о развитии процесса вторичной рекристаллизации.

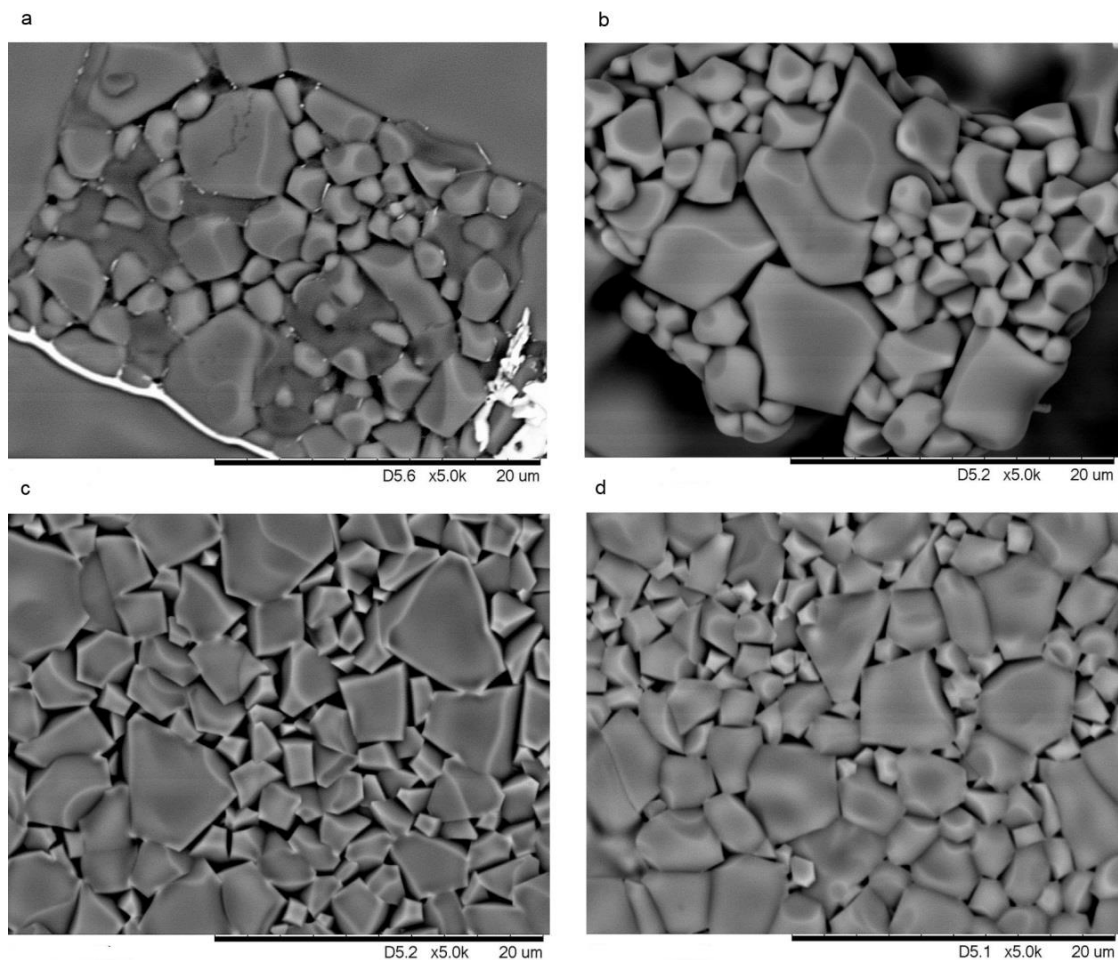


Рисунок 4.6 – Микрофотографии модельных образцов: без добавок (а); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.%; 0.25 вес.% (с) и 0.5 вес.% (d).

На следующем этапе экспериментального исследования для каждого из модельных образцов были измерены температурные зависимости начальной магнитной проницаемости. Из рисунка 4.7 видно, что добавка Al_2O_3 значительно влияет как на форму кривых $\mu_i(T)$ так и на их максимум, однако точки Кюри у них близкие (около 270 °С). Каждая из температурных кривых была математически обработана феноменологическим выражением (3.16).

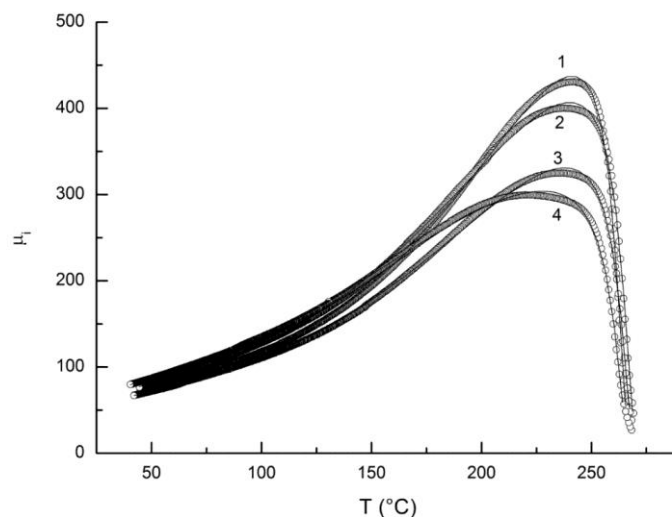


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости модельных образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики: без добавок (1); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.% (2); 0.25 вес.% (3) и 0.5 вес.% (4).

Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые.

В таблице 4.3 представлены полученные значения входящих в феноменологическое выражение параметров (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Влияние добавок Al_2O_3 на параметры температурной зависимости начальной магнитной проницаемости.

Тип образцов	α	β	$N \cdot 10^3$	T_c (°C)	μ_{max}	$\beta/\alpha \cdot 10^3$
Без добавок	0.13315 ± 0.0003	$(6.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	1.79 ± 0.03	269.2 ± 0.3	430.7	4.9
+0.1% Al_2O_3	0.12768 ± 0.0002	$(11.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	1.96 ± 0.04	271.8 ± 0.3	400.3	8.9
+0.25% Al_2O_3	0.13378 ± 0.0003	$(25.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	2.28 ± 0.06	269.8 ± 0.3	325	18.8
+0.5% Al_2O_3	0.11941 ± 0.0004	$(34.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	2.65 ± 0.05	267.3 ± 0.2	299.6	28.9

Из данных таблицы 4.3 следует, что точка Кюри не зависит от концентрации добавки Al_2O_3 в диапазоне 0–0.5 вес.%. Размагничивающий фактор N вырос почти на 50 %, а параметр β в 5.3 раза.

Максимальное значение начальной магнитной проницаемости на температурной зависимости (μ_{max}) (Таблица 4.3) определялось из графиков зависимости, представленных на рисунке 4.7. С увеличением концентрации добавки μ_{max} падает почти на 70%, следовательно, данный параметр характеризует уровень дефектов ферритовой керамики. Схожий с данным результатом был получен в [91] для $NiCuZn$ ферритов. В данной работе было показано, что уменьшение температурной зависимости начальной магнитной проницаемости обусловлено влиянием добавок Al_2O_3 на движение доменных стенок. Тогда и для нашего материала уменьшение μ_{max} вероятно обусловлено влиянием добавок на движение и закрепление доменных стенок.

По мере увеличения концентрации добавки Al_2O_3 уровень дефектов β/α растет почти в 6 раз. Из анализа данных таблицы 4.3 следует, что самым чувствительным параметром феноменологического выражения по отношению к диамагнитным добавкам является отношение β/α . Следовательно, в результате математической обработки экспериментальных кривых было подтверждено, что отношение β/α является наиболее чувствительной характеристикой уровня дефектов [90].

При добавлении в феррит диамагнитной добавки Al_2O_3 поля упругих напряжений возникают за счет эффекта припекания частиц добавки с зернами ферритовой матрицы. Также это может быть обусловлено разницей коэффициентов термического расширения и структуры решеток двух фаз. Величина остаточных напряжений может быть оценена с использованием схемы, предложенной в работе [92]. В том случае, если концентрация включений довольно умеренна, перекрытием полей упругих напряжений можно пренебречь. В таком случае полный объем образца,

который испытывал деформационные воздействия, будет пропорциональным количеству добавки, введённой в образец.

Именно такое поведение наблюдается на исследуемых в работе модельных образцах ферритовой керамики (рисунок 4.8).

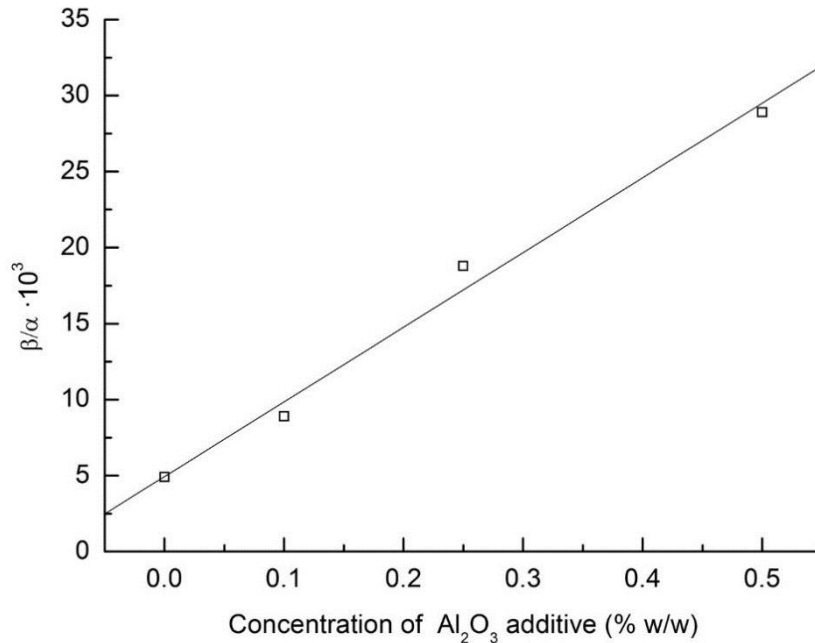


Рисунок 4.8 – Концентрационная зависимость уровня дефектов β/α для модельных образцов. Сплошная линия – аппроксимационная прямая.

Для сравнения эффективности предлагаемого метода с традиционными магнитными методами контроля качества ферритов для этих же модельных образцов были выполнены измерения параметров петли магнитного гистерезиса.

На рисунке 4.9 представлено влияние диамагнитных включений на форму и параметры петли магнитного гистерезиса.

Измеренные параметры представлены в таблице 4.4. Величина амплитуды намагничивающего поля подобрана исходя из насыщения зависимости максимальной индукции от напряженности магнитного поля $B_m(H)$. Введение добавок Al_2O_3 влияет на величины остаточной индукции B_r , максимальной индукции B_m и коэрцитивной силы H_c .

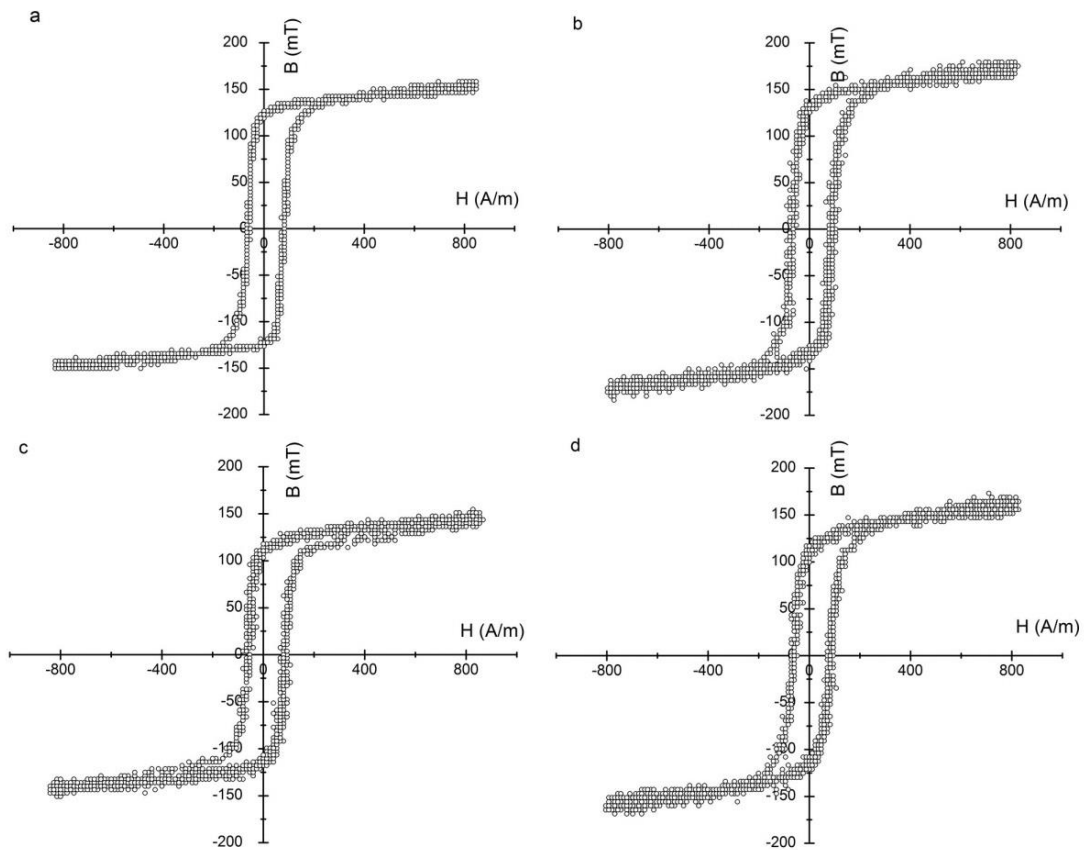


Рисунок 4.9 – Петли магнитного гистерезиса для модельных образцов: без добавок (а); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.% (b); 0.25 вес.% (c) и 0.5 вес.% (d).

Таблица 4.4 – Параметры петли гистерезиса модельных образцов ферритовой керамики

Тип образцов	B_s (mT)	B_r (mT)	H_c (A/m)
Без добавок	170	127	77.8
+0.1% Al_2O_3	154	129	80
+0.25% Al_2O_3	143	114	81.8
+0.5% Al_2O_3	160	108	82.7

Из таблицы 4.4 видно, что по мере увеличения концентрации добавок Al_2O_3 значения параметров B_r монотонно убывают, а H_c растут.

Такое поведение обусловлено как возрастанием доли объема феррита, которая подвергалась воздействию полей упругих напряжений, так и появлением размагничивающих полей. Такой вывод был сделан поскольку концентрационная зависимость для коэрцитивной силы H_c имеет близкий к линейному вид. Согласно формуле Нееля [84] такая зависимость является прямо пропорциональной доле объема образца, подвергшейся воздействию упругих напряжений. В таком случае, данный объем будет пропорциональным концентрации добавок или включений, введенных в образец. Согласно модели включений Керстена коэрцитивная сила H_c также пропорциональна относительному объему включений.

Таким образом, изменение параметров петли гистерезиса позволяет контролировать наличие в исследуемом образце ферритовой керамики немагнитных включений. Однако по сравнению с уровнем дефектов β/α приведенном выше такие изменения выражены намного слабее.

Для того чтобы сопоставить изменения уровня дефектов β/α в образцах с диамагнитной добавкой Al_2O_3 с прямыми рентгенографическими измерениями микродеформаций были проведены исследования физического уширения дифракционных отражений (рефлексов) от плоскостей (400).

Методика рентгеновских измерений и расчета истинной ширины рефлексов W и физического уширения δ относительно стандартного образца описана в Главе 2. Ширины рефлексов определялись с учетом дублетности спектральной линии методом разложения на Гауссовы составляющие.

По данным РФА при увеличении концентрации добавки Al_2O_3 вплоть до 0.5 % наблюдается рост истинного физического уширения рефлекса δ (400) на 38% (таблица 4.5). Аналогичная картина наблюдалась и на других рефлексах, например (800).

Таблица 4.5 – Истинное физическое уширение δ для рефлекса (400)

Тип образцов	W (degree)	δ (degree)
Стандартный	0.083	-
Без добавок	0.150	0.125
+0.1% Al_2O_3	0.169	0.147
+0.25% Al_2O_3	0.171	0.150
+0.5% Al_2O_3	0.191	0.172

Из сравнения данных по увеличению уровня дефектов с ростом концентрации добавки Al_2O_3 (таблица 4.3) и истинного физического уширения δ (таблица 4.5) в модельных образцах следует, что чувствительность метода определения уровня дефектов по анализу температурных зависимостей μ_i по отношению к фазовым включениям значительно превышает чувствительность типовых рентгеновских методов.

Известно, что упругие напряжения в материале влияют на ширину рефлексов. Для выявления корреляции между упругими напряжениями и значениями уровня дефектов β/α в модельных образцах была построена зависимость между шириной рефлекса (400) и уровнем дефектов β/α , представленная на рисунке 4.10.

Анализ полученных данных показал, что между указанными параметрами наблюдается линейная корреляция. Данный факт может являться доказательством правомерности интерпретации предложенного в работе уровня дефектов β/α как характеристики упругого состояния исследуемых ферритов [167].

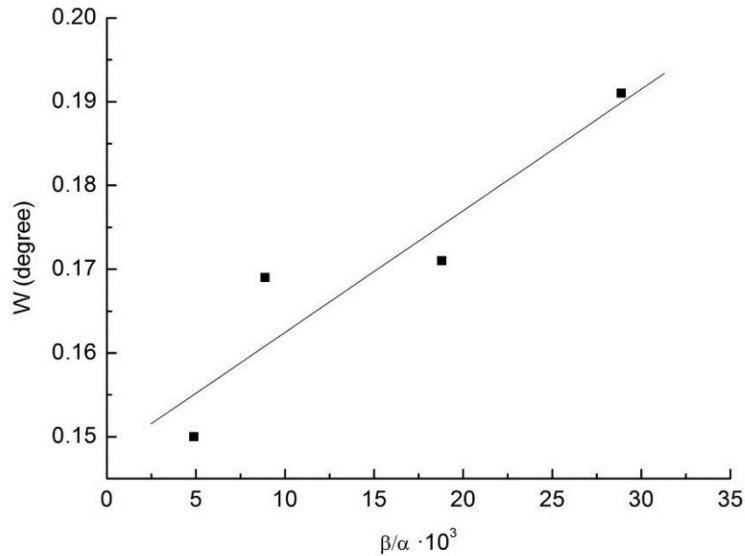


Рисунок 4.10 – Зависимость ширины рефлекса (400) от уровня дефектов β/α модельных образцов. Сплошная линия – аппроксимационная прямая.

В данном разделе показано, что с ростом концентрации добавки Al_2O_3 в диапазоне 0–0.5 вес.% наблюдается значительное увеличение уровня дефектности почти в 6 раз. При этом именно данный параметр наиболее чувствителен по сравнению с другими параметрами феноменологического выражения, применяемого для аппроксимации температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости. Данные по СЭМ микрофотографиям показали, что добавка Al_2O_3 влияет на вид зерен ферритовой керамики, однако практически не влияет на их размер. Выполнено сравнение эффективности метода оценки уровня дефектов с традиционным методом контроля параметров петли магнитного гистерезиса. Показано, что с ростом концентрации добавки Al_2O_3 происходит закономерное уменьшение остаточной индукции и рост коэрцитивной силы. Однако, по сравнению с методом оценки уровня дефектов такое изменение невелико. Исследования истинного физического уширения дифракционного отражения от плоскости (400) были выполнены для тех же модельных образцов с целью сопоставления изменения уровня

дефектов с прямыми рентгенографическими измерениями микродеформаций. Близкая к линейной зависимость между уровнем дефектов и шириной дифракционного отражения свидетельствует о точной интерпретации этого параметра как характеристики упругого состояния ферритовой керамики. Согласованность полученных данных позволила оценить высокую эффективность и чувствительность метода оценки уровня дефектов.

Таким образом, показано, что введение диамагнитных добавок Al_2O_3 обуславливает увеличение упругих напряжений в $LiTiZn$ ферритовой керамике. Упругие напряжения материала, в свою очередь, пропорциональны уровню дефектов.

4.3. Исследование влияния внешней механической нагрузки на параметры температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и дефектности ферритовой керамики

Целью данного раздела является проверка предположения о том, что механическая нагрузка на образцы ферритовой керамики вызывает закономерное усиление напряженно-деформированного состояния и упругие напряжения в материале. Упругие напряжения обеспечат усиление размагничивающих полей, препятствующих движению доменной стенки и повышение уровня дефектов ферритовой керамики.

Объектом исследования является ферритовая керамика, изготовленная по классической керамической технологии. Химическая формула: $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}Bi_{0.002}O_4$. Исследуемые образцы были изготовлены «НИИ Феррит-Домен» в производственных условиях при $T=960^{\circ}C$, $t=8$ ч. После спекания образцы имели форму тороида с внешним диаметром $D=20.5$ мм, внутренним диаметром $d=10.9$ мм, высотой $h=3.5$ мм.

Плотность и пористость образцов определялась методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Shimadzu AUW 220D.

Морфология зерен была исследована на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000. Средний размер зерен был рассчитан по методу секущих.

Намагниченность насыщения (M_s) была измерена при комнатной температуре на магнитометре с вибрирующим образцом с максимальным полем 10 кЭ.

Спекание образцов ферритовой керамики производилось в лабораторных условиях при температуре 1010 °С в течение двух часов (на воздухе).

Образцы *LiTiZn* ферритовой керамики имели форму тороида со следующими размерами 18.7x11.7x3.1 мм.

Для создания механического напряжения был изготовлен тороид (стальное кольцо) из немагнитной стали с внутренним диаметром 21 мм. Образец феррита помещался внутри тороида и зажимался четырьмя крепежными винтами М3 из слабомагнитной стали как это показано на рисунке 4.11.



Рисунок 4.11 – Образец *LiTiZn* ферритовой керамики зажатый винтами М3 внутри стального тороида

Для создания статического механического напряжения один из винтов поворачивался на угол поворота примерно: 23, 45, 68, 90 °, после чего проводилось измерение необходимых параметров. Три других винта использовались как крепежные для недопущения механического давления на медный провод обмотки при измерении индуктивности образца.

Специальный динамометрический измерительный стенд был собран для измерения уровня механического стресса в Ньютонах, создаваемого при закручивании одного из винтов М3 вручную. Схема эксперимента представлена на рисунке 4.12.

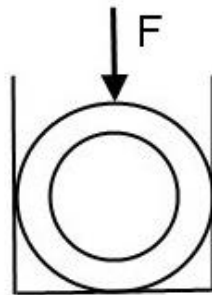


Рисунок 4.12 – Схема стенда по измерению усилия механического напряжения

Измерение силы F проводили с использованием цифрового пьезокерамического динамометра KISTLER (Switzerland). Для создания механического напряжения на образец ферритовой керамики использовался стандартный микрометр с шагом резьбы 0.5 мм, таким же, как и у винта М3. Таким образом, микрометр и винт М3 имели одинаковые перемещения по оси при повороте на один и тот же угол.

Показания силы F регистрировались динамометром после последовательной нагрузки микрометром через 0.01 мм хода резьбы. В результате, сразу после измерения $F=192.5$ Н (при закручивании на ход резьбы винта 0.14 мм соответствующим углом поворота 100 °) наступило разрушение образца-тороида $LiTiZn$ ферритовой керамики. В результате

была получена градуировочная линия, представленная на рисунке 4.13, для перевода механической нагрузки создаваемой винтом МЗ при закручивании на углы поворота: 23, 45, 68, 90 °. Соответствующие уровни механического стресса: 43, 83, 125, 165 Н.

Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL XTRA (Швейцария) с полупроводниковым детектором Peltier Si (Li) и излучением $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре. Рентгенограммы были измерены для $2\theta = (10 - 80)$ градусов со скоростью сканирования $0,02^\circ / \text{с}$. Фазовый состав исследованных образцов определяли с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Рентгенограммы были обработаны с помощью полнофункционального анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5.

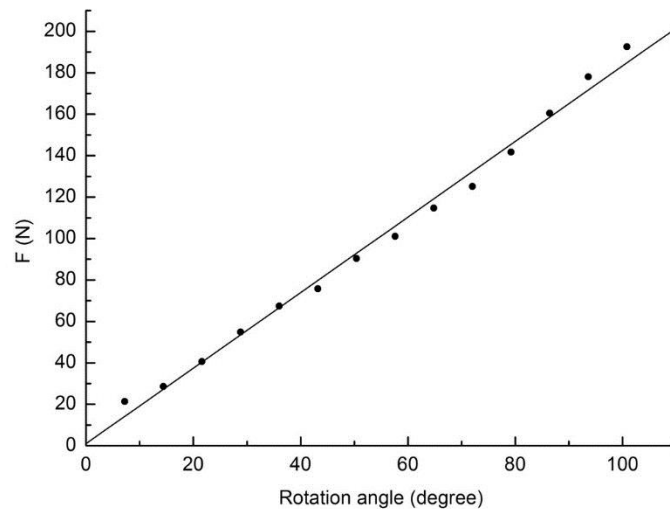


Рисунок 4.13 – Градуировочная зависимость измеренной силы F в зависимости от угла поворота.

Образец в сжимающем кольце помещали в держатель рентгеновского дифрактометра.

Измерение параметров петли магнитного гистерезиса проводили с использованием осциллографической схемы, принцип работы которой приведен в Главе 2.

Для температурных измерений магнитной проницаемости образцов тороида была использована специальная температурная ячейка. Методика измерения индуктивности с использованием автоматического мостового измерителя приведена в [90, 92]. Измерения индуктивности были проведены с использованием низкочастотного измерителя LCR-819 в электромагнитном поле частотой 1 кГц, низкой напряженностью 0,1 Э. Образец с обмоткой из тонкого медного провода во фторопластовой изоляции помещался в сжимающее кольцо и затем во внутренний объем ячейки. Измерение индуктивности проводили при медленном остывании образца от температуры на 50 градусов, превышающей T_c . Диапазон температур составлял (25 – 325) °С.

Для создания механической нагрузки использовалось стальное кольцо с винтами, в которое помещался исследуемый образец. Механическая нагрузка создавалась путем поочередного вкручивания винта в образец, другие винты оставались неподвижны.

На рисунке 4.14 представлена дифрактограмма образца *LiTiZn* ферритовой керамики без механической нагрузки. Полученная дифрактограмма подтвердила хорошо определенную однородную однофазную кубическую структуру шпинели. Измерение дифрактограмм проводили при нескольких уровнях механического напряжения.

Обработка полученных дифрактограмм с использованием программы Powder Cell позволила вычислить структурные параметры (таблица 4.6). Размер кристаллитов образцов рассчитывали по формуле Вильямсона-Холла.

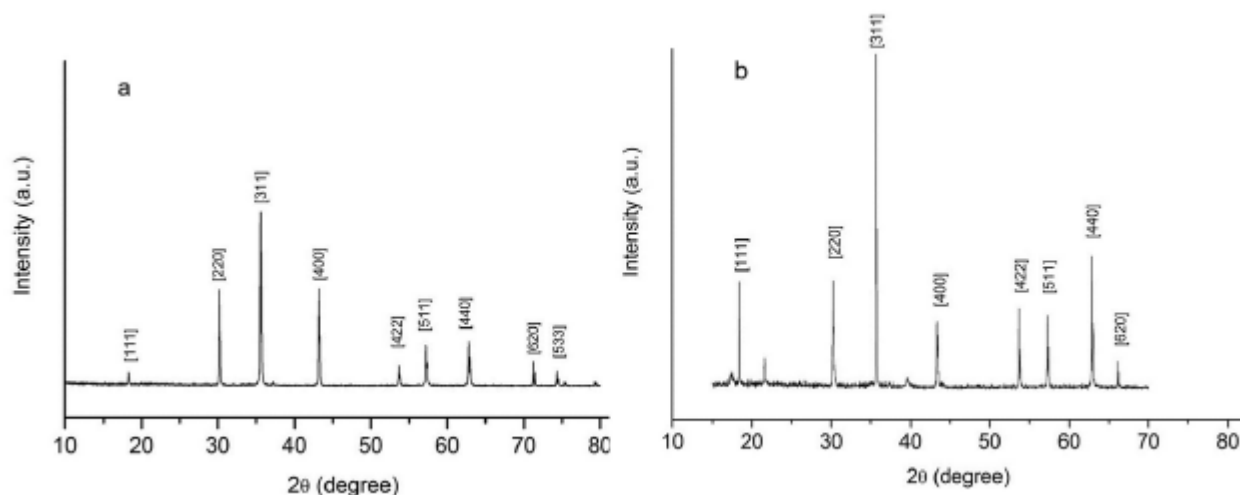


Рисунок 4.14 – Дифрактограмма *LiTiZn* ферритовых образцов без механической нагрузки (а); с максимальной нагрузкой 165 Н (b)

Таблица 4.6 – Структурные параметры образцов

Уровень напряжений (N)	a (nm)	Размер кристаллитов (нм)	Микронапряжение $\cdot 10^3$
0	8.3605	73	0.8
43	8.353	99	0.6
83	8.357	83	0.7
125	8.363	56	1.0
165	8.364	65	0.9

Как видно из таблицы 4.6 с увеличением уровня механической нагрузки немного увеличивается лишь параметр решетки, тогда как другие структурные параметры не зависят от него.

Другим способом оценки изменений структурного состояния во время воздействия механического напряжения может послужить расчет истинного физического уширения δ рефлексов [400] и [800]. Полуширина рефлекса [400] стандартного образца аналогичного химического состава $W=0.083^\circ$. В работе [93] было установлено, что упругие напряжения в материале влияют на ширину рефлексов. Произведенный расчет показал, что ни на рефлексе [400] (таблица 4.7) ни на [800] не наблюдалось

увеличение δ с ростом механической нагрузки. Следовательно, судя по уширению рефлексов внешний механический стресс не влияет на внутренние упругие напряжения в $LiTiZn$ ферритовой керамике

Таблица 4.7 – Данные истинного физического уширения δ рефлекса [400]

Уровень механического напряжения (N)	W (град.)	δ (град.)
0	0.2121	0.1952
83	0.19275	0.1739
125	0.14626	0.12042
165	0.18072	0.16053

Микрофотография сканирующей электронной микроскопии исследуемого образца $LiTiZn$ ферритовой керамики представлена на рисунке 4.15. Как видно из рисунка исследуемая керамика характеризуется поликристаллической структурой с хорошо сформировавшимися зернами.

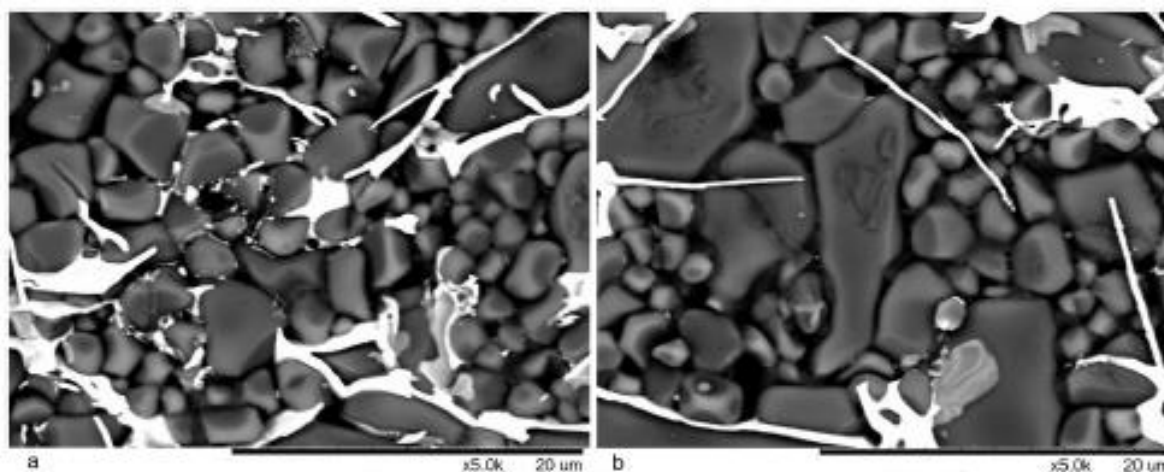


Рисунок 4.15 – Микрофотографии исследуемых $LiTiZn$ ферритовых образцов без механической нагрузки (а); с максимальной механической нагрузкой (b)

В таблице 4.8 представлены средний размер зерен, плотность и пористость $LiTiZn$ ферритовой керамики.

Таблица 4.8 – Параметры микроструктуры образца *LiTiZn* ферритовой керамики

Средний размер зерен (мкм)	Плотность (г/см ³)	Пористость (%)	M _s (emu/g)
2.5±0.4	4,375	2,8	32,7

Расчетная плотность исследуемых образцов достигла 97 % от рентгеновской плотности. Значения пористости и намагниченности насыщения соответствует номинальным параметрам для *LiTiZn* феррошпинелей.

На следующем этапе, для оценки влияния механического напряжения на магнитные свойства феррита были измерены петли гистерезиса с использованием осциллографического метода. На рисунке 4.16 представлены петли магнитного гистерезиса для образцов *LiTiZn* ферритовой керамики без механической нагрузки (0 Н) и с максимальной механической нагрузкой (165 Н).

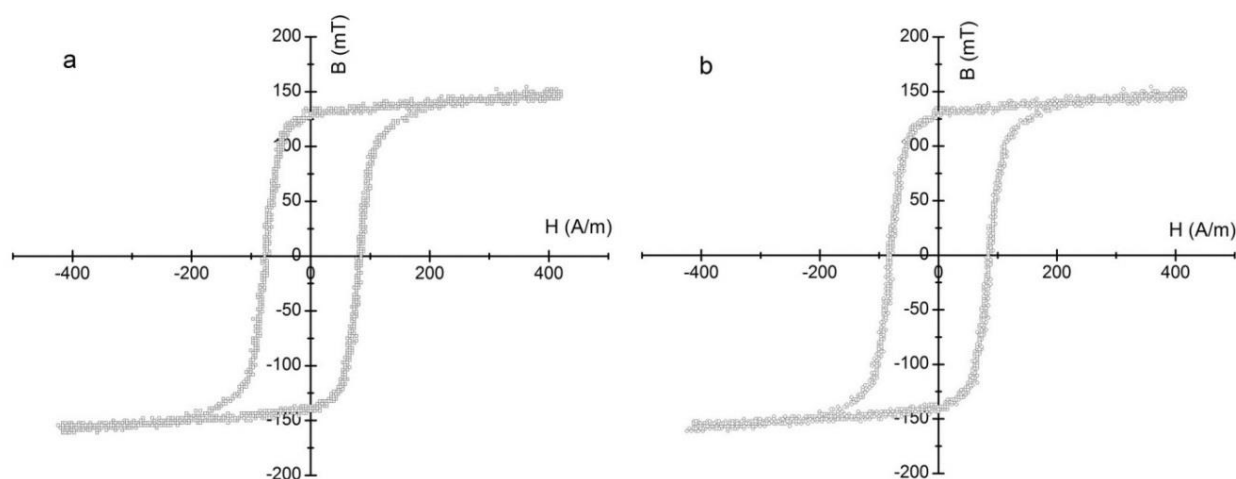


Рисунок 4.16 –Петли магнитного гистерезиса *LiTiZn* ферритовых образцов без механической нагрузки (а); с максимальной механической нагрузкой (b)

Данные по параметрам петли магнитного гистерезиса представлены в таблице 4.9. Амплитуда намагничивающего поля выбиралась исходя из насыщенности зависимости максимальной индукции от напряженности магнитного поля $B_m(H)$.

Таблица 4.9 – Параметры петли магнитного гистерезиса *LiTiZn* ферритовых образцов

Уровень механических напряжений (Н)	B_s (мТл)	B_r (мТ)	H_c (А/м)
0	152	127	75
165	148	128	83

Из представленных данных следует, что рост уровня механического напряжения до максимально возможного для *LiTiZn* ферритовой керамики приводит к росту коэрцитивной силы на 10 %. Другие параметры петли гистерезиса оказались нечувствительны к изменению уровня механического напряжения.

На следующем этапе исследования было установлено влияние механического напряжения на форму экспериментальной температурной зависимости μ_i .

На рисунке 4.17 представлены температурные зависимости $\mu_i(T)$ измеренные при различном уровне механического напряжения.

Обнаружено, что точка Кюри T_c и μ_i при комнатной температуре не зависят от уровня механического напряжения, в то время как пик температурной зависимости $\mu_i(T) - \mu_{imax}$, а также его положение по оси температуры существенно изменяются с ростом механического напряжения.

Каждая из полученных температурных зависимостей была математически обработана феноменологическим выражением (3.16).

Судя по плавным формам экспериментальных кривых в окрестности точки Кюри, для исследуемого образца характерна одна магнитная фаза.

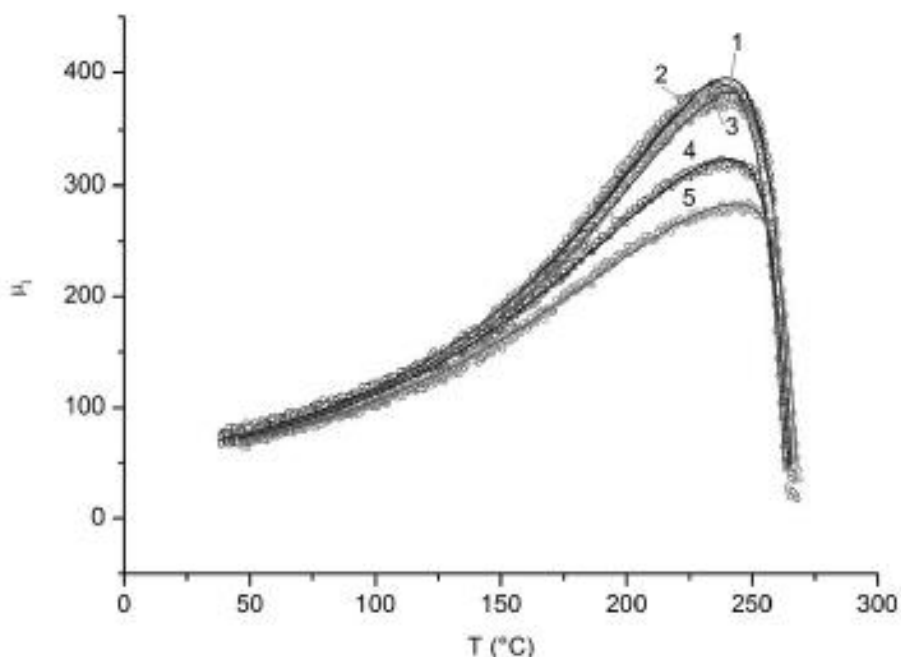


Рисунок 4.17 – Температурные зависимости $LiTiZn$ ферритовых образцов при различных уровнях механической нагрузки: без механической нагрузки (1); с механической нагрузкой 43 Н (2); с нагрузкой 83 Н (3); с нагрузкой 125 Н (4); с максимальной нагрузкой 165 Н (5). Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные.

В результате математической обработки полученных температурных зависимостей при помощи феноменологического выражения (3.16), предложенного в Главе 3, были вычислены параметры выражения, которые представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Влияние механической нагрузки на подгоночные параметры феноменологического выражения и параметры кривой $\mu_i(T)$

Уровень мех. нагрузки (Н)	α	$\beta \cdot 10^3$	$N \cdot 10^3$	T_c (°C)	$\mu_{i \max}$	T_m (°C)
0	0.12865	3.236	1.67	267	387	236
43	0.12736	3.166	1.69	264	385	239
83	0.12733	2.597	1.77	267.4	378	240
125	0.12947	0.527	2.65	267.8	324	241
165	0.12934	0.312	3.12	272	286	244

При более высоком уровне механической нагрузки (около 190 Н) образцы *LiTiZn* ферритовой керамики трескаются. При этом параметры μ_{imax} и β резко падают, а величина размагничивающего фактора N напротив возрастает.

Из таблицы 4.10 следует, что с ростом механической нагрузки происходит падение параметра β в 10 раз, а также μ_{imax} примерно на 25 %. При этом размагничивающий фактор N вырастает, а максимум зависимости $\mu_i(T)$ смещается вправо, к T_c .

Если провести моделирование расчетных кривых на основе феноменологического выражения (3.16) с явной зависимостью μ_i от температуры получим закономерности изменения расчетных кривых $\mu_i(T)$ при варьировании определённых параметров.

В результате расчетов получено, что снижение μ_{imax} может быть обусловлено ростом параметров как β , так и N (рисунок 4.18 а, б). При увеличении N также происходит смещение вправо максимума расчетной температурной кривой к T_c .

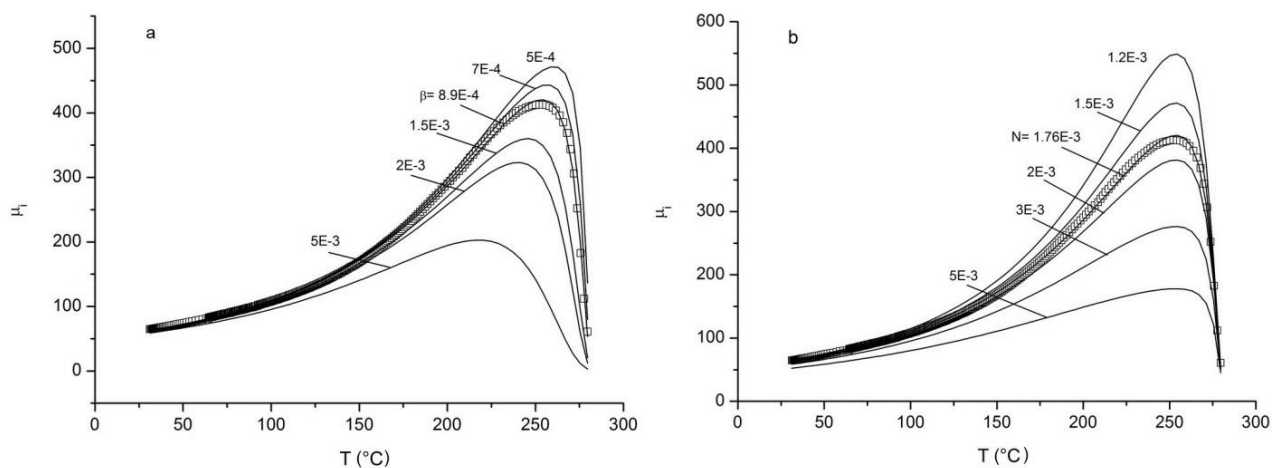


Рисунок 4.18 – Трансформация расчетных кривых температурных зависимостей НМП при варьировании параметра β (а) и N (б). Параметры δ , γ , неизменны. Символы – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчетные данные.

Именно такой характер изменения формы экспериментальных кривых $\mu_i(T)$ с ростом механической нагрузки (рисунок 4.17) соответствуют увеличению размагничивающего фактора N (рисунок 4.18b). При этом с ростом механической нагрузки параметр β уменьшается в 10 раз (таблица 4.10), что противоречит расчетным данным, приведенным на рисунке 4.18a.

Следовательно, описанное выше изменение формы экспериментальной температурной зависимости $\mu_i(T)$ можно объяснить увеличивающимся с ростом механического стресса размагничивающим фактором N .

Известно, что согласно всех моделей начальная магнитная проницаемость пропорциональна намагниченности насыщения и обратно пропорциональна эффективной константе анизотропии K , которая состоит из двух компонентов: кристаллографической магнитной анизотропии и анизотропии напряжений [82, 91]. Первая компонента определяется константой кристаллографической магнитной анизотропии, вторая – произведением магнитострикции и напряжения.

Выражение для начальной магнитной проницаемости по широко применяемой для поликристаллических ферритов модели сферического изгиба (Смита и Вейна) [66] выглядит следующим образом:

$$\mu_0 - 1 = \frac{M_S^4}{K^2}, \quad (4.1)$$

где $K = K_I + \lambda_s \delta$ – эффективная константа анизотропии.

При очень низких значениях K_I эффективная константа анизотропии определяется в основном анизотропией напряжений, тогда начальная магнитная проницаемость будет чувствительна к внешним механическим нагрузкам [19].

На экспериментальных кривых $\mu_i(T)$ (рисунок 4.17) *LiTiZn* ферритовой керамики отсутствует так называемый вторичный максимум

проницаемости при температуре когда $K_I=0$. Следовательно можно считать, что K_I слабо изменяется с ростом температуры. Тогда можно принять, что форму экспериментальных кривых $\mu_i(T)$ снятых при неизменном уровне механического напряжения σ будут определять в основном температурные зависимости константы магнитострикции $\lambda_s(T)$.

Обратно пропорциональная зависимость μ_{imax} от уровня механической нагрузки (таблица 4.10) напрямую следует из выражения (4.1).

Очевидно, что изменение формы экспериментальных кривых $\mu_i(T)$, представленное на рисунке 4.17, и заключающееся в падении максимума и его смещении к T_c , с ростом механического напряжения при сжатии образцов ферритовой керамики обуславливается эффектом магнитострикции.

Сравнение с результатами влияния добавления диамагнитной добавки Al_2O_3 показывает, что с ростом концентрации добавки μ_{imax} также значительно снижается, однако положение максимума смещается в другую сторону – от точки Кюри [94]. Такое поведение, по результатам варьирования подгоночных параметров феноменологического выражения (3.16) обусловлено ростом параметра β . В работе [94] было показано, что изменение формы кривой обусловлено возрастанием уровня дефектов β/α связанным с возрастанием полей упругих напряжений при введении в феррит добавок Al_2O_3 . Таким образом, характер влияния добавок на форму кривой $\mu_i(T)$ отличается от того, что было установлено в данном исследовании. Механическая нагрузка влияет на форму кривой $\mu_i(T)$ вследствие эффекта магнитострикции и температурной зависимости константы магнитострикции $\lambda_s(T)$.

Таким образом, уровень механических напряжений оказывает существенное влияние на магнитные свойства $LiTiZn$ ферритовой керамики и в частности:

– с увеличением механической нагрузки происходит значительное снижение пика температурной зависимости начальной магнитной проницаемости (на 25 %) и его смещение к точке Кюри. При этом значения магнитной проницаемости при комнатной температуре и точка Кюри существенно не изменяются.

– обработка экспериментальных температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости феноменологическим выражением, а также математическое моделирование позволили установить, что изменение формы экспериментальной кривой связано с ростом размагничивающего фактора.

– возможно, что такое поведение температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости обусловлено эффектом магнитострикции и, при измерении на одном и том же уровне механического стресса, температурной зависимостью константы магнитострикции.

– характер влияния механического напряжения на форму кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости отличается от влияния немагнитных добавок Al_2O_3 .

Таким образом, по характеру изменения формы кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости можно проводить контроль немагнитных фаз либо механического напряжения изделий из $LiTiZn$ ферритовой керамики на производстве.

Помимо этого, получено, что с ростом механического напряжения до максимально возможного уровня без разрушения коэрцитивная сила вырастает лишь на 10 %. При этом существенного влияния механического напряжения на структурные параметры $LiTiZn$ ферритовой керамики установлено не было.

4.4. Сравнение методов контроля дефектности ферритовой керамики

В настоящее время в материаловедении имеются несколько видов контроля дефектности магнитной ферритовой керамики. На производстве, как правило, проводят измерения определенного ряда рабочих электромагнитных параметров при комнатной температуре и сравнение с нормативными значениями для определения годности поученной партии ферритовых изделий. Среди прочих проводят измерения структурночувствительного параметра коэрцитивной силы H_c с использованием классической осциллографической схемы [66].

В дефектоскопии известны также методы измерения истинной теплоемкости, начальной восприимчивости парапроцесса, намагниченности насыщения в интервале температур включающем точку Кюри. Однако такие методы не позволяют количественно оценить дефектность феррита и обладают сложной реализацией.

Известно, что упругие напряжения в материале обусловленные различного рода дефектами структуры, в том числе, диамагнитными добавками влияют на ширину рефлексов. На этом основан контроль дефектности материалов методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием уширения контрольных образцов по сравнению со стандартным образцом, имеющим такой же химический состав, но низкую дефектность и высокую гомогенность состава [88].

Предложенный в данной работе метод контроля дефектности ферритовой керамики по температурным зависимостям начальной магнитной проницаемости (НМП) обладает сравнительно высокой чувствительностью, так как его основой является измерения НМП в слабых магнитных полях. При этом на движение стенки доменов и величину НМП влияют весь спектр имеющихся в кристалле дефектов. Сравним предложенный метод определения интегральной дефектности с известными методами контроля на примере образцов $LiTiZn$ феррита с контролируемым количеством диамагнитной добавки.

Приведем здесь еще раз результаты расчёта дефектности – β/α и максимума экспериментальной температурной зависимости НМП – μ_{imax} (см. раздел 4.2).

Таблица 4.11 – Влияние добавок Al_2O_3 на параметры температурной зависимости начальной магнитной проницаемости $LiTiZn$ феррита

Тип образцов	μ_{imax}	$\beta/\alpha \cdot 10^3$
Без добавок	430.7	4.9
+0.1% Al_2O_3	400.3	8.9
+0.25% Al_2O_3	325	18.8
+0.5% Al_2O_3	299.6	28.9

Из таблицы 4.11 и рисунка 4.19 видно, что с увеличением концентрации Al_2O_3 до 0.5 % дефектность β/α , рассчитанная по температурной зависимости НМП возрастает в 5.9 раз. При этом показатель μ_{imax} падает на 30 %.

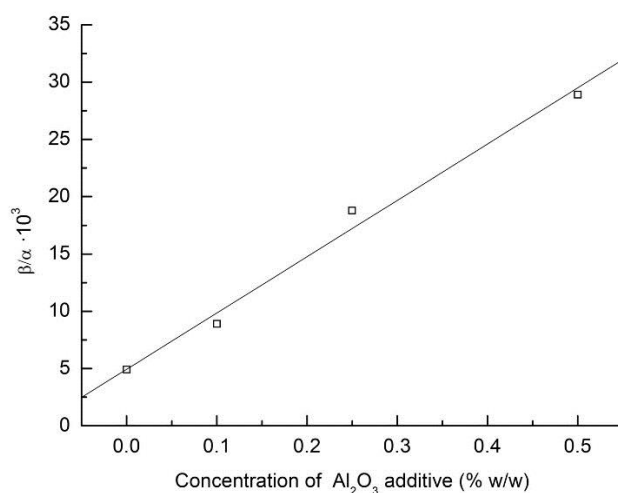


Рисунок 4.19 – Концентрационная зависимость дефектности β/α $LiTiZn$ ферритовой керамики с добавкой Al_2O_3

При исследовании рентгеновских дифрактограмм было выяснено, что добавка даже 1 вес % Al_2O_3 к смеси $LiTiZn$ феррита не обнаруживается методом РФА, то есть проверка всех возможных известных фаз Al_2O_3

(карточек) при подстановке на измеренную дифрактограмму не показывали совпадения хотя бы трех 100 % пиков (рисунок 4.20). Концентрации добавки Al_2O_3 более 0.5% заметно влияли на химический состав феррита, вследствие чего происходил значительный рост точки Кюри (на 10 градусов для 1 % Al_2O_3).

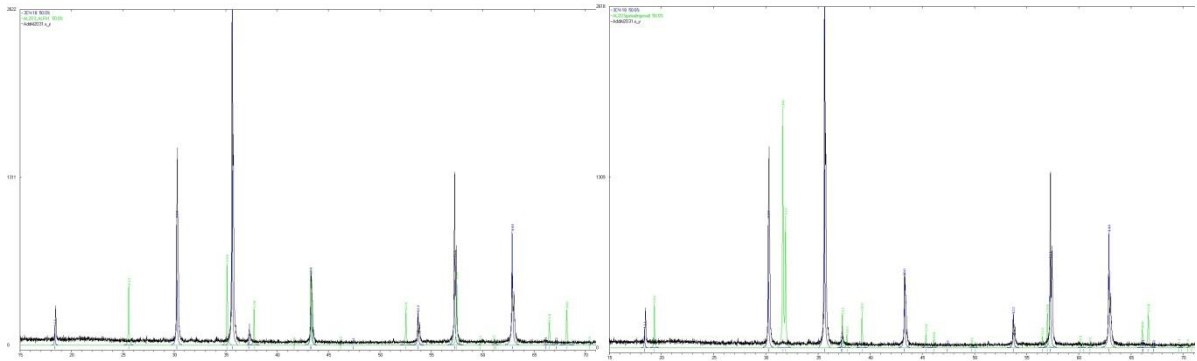


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы ферритовой керамики 3СЧ-18 с добавкой 1 вес % Al_2O_3 : проверка наличия фазы $\alpha-Al_2O_3$ (а); проверка наличия фазы $\gamma-Al_2O_3$ (b)

Далее приведем рассчитанные ранее значение истинного физического уширения δ для дифракционного рефлекса (400), а также параметры петли гистерезиса образцов $LiTiZn$ феррита с добавками Al_2O_3 (таблицы 4.12 и 4.13). Для дифракционного рефлекса (800) наблюдается такой же характер концентрационной зависимости δ .

Таблица 4.12 – Истинное физическое уширение δ для дифракционного рефлекса (400)

Тип образцов	W (град.)	δ (град.)
Стандартный	0.083	-
Без добавок	0.150	0.125
+ 0.1 % Al_2O_3	0.169	0.147
+ 0.25 % Al_2O_3	0.171	0.150
+ 0.5 % Al_2O_3	0.191	0.172

Таблица 4.13 – Параметры петли гистерезиса модельных образцов ферритовой керамики

Тип образцов	B_s (мТл)	B_r (мТл)	H_c (А/м)
Без добавок	170	127	77.8
+0.1% Al_2O_3	154	129	80
+0.25% Al_2O_3	143	114	81.8
+0.5% Al_2O_3	160	108	82.7

С ростом концентрации добавки Al_2O_3 в диапазоне 0–0.5 вес % уровень дефектов β/α вырос в 5.9 раз, а величина истинного физического уширения δ для дифракционных рефлексов (400) и (800) выросла на (38-40) % (таблица 4.12). При этом параметры петли гистерезиса, измеренные для этих же образцов показали рост коэрцитивной силы на 6 % и падение остаточной индукции на 15 % (таблица 4.13).

Следовательно, сравнительная чувствительность метода оценки дефектности по математической обработке $\mu_i(T)$ намного превышает чувствительность метода РФА и типового метода магнитного контроля по параметрам петли гистерезиса (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Сравнение чувствительности методов контроля дефектности ферритовой керамики на примере образцов с добавками Al_2O_3

Тип образцов	По анализу $\mu_i(T)$, β/α	РФА, истинное физическое уширение, δ	Остаточная индукция B_r (мТл)	Коэрцитивная сила H_c (А/м)
Без добавок	4.9	0.125	129	77.8
+0.1% Al_2O_3	8.9	0.147	127	80
+0.25% Al_2O_3	18.8	0.150	114	81.8
+0.5% Al_2O_3	28.9	0.172	108	82.7
Итоговое изменение, %	+590	+40	-15	+6

Таким образом, в ходе проведенных работ была экспериментально подтверждена достаточно высокая чувствительность предлагаемого в данной работе метода, основанного на анализе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости магнитомягкой *LiTiZn* ферритовой керамики. Данный факт подтверждается согласованностью данных по измерению параметров петли магнитного гистерезиса образцов с диамагнитной добавкой Al_2O_3 , а также их истинного физического уширения рефлексов с использованием метода рентгенофазового анализа и полученных нами экспериментальных данных.

4.5. Выводы по Главе 4.

1. Исследовано влияние режима спекания на микроструктуру (размер зерен, плотности и пористости), намагниченность насыщения, точку Кюри и температурную зависимость начальной магнитной проницаемости *LiTiZn* ферритовой керамики. Начальная магнитная проницаемость феррита падает с увеличением температуры спекания (в диапазоне 1010 – 1150 °С) и среднего размера зерен, что противоречит общепринятым теориям Глобу и Смита и Вейна. Возможная причина такого поведения состоит в растущем с увеличением температуры спекания образовании внутризеренных пор, тормозящих продвижение доменной стенки внутри зерна. Эта гипотеза согласуется с пористостью исследованных образцов, которая растет с увеличением температуры спекания. Кроме того, на уменьшение начальной магнитной проницаемости феррита влияет ухудшение микроструктуры керамики из-за увеличения дисперсии размеров зерен.

2. Осуществлена экспериментальная апробация метода оценки уровня дефектов на основе математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости модельных образцов, содержащих контролируемое количество диамагнитной добавки оксида алюминия.

3. Экспериментально показано, что уровень дефектов β/a может характеризоваться величиной максимума температурной зависимости начальной магнитной проницаемости вблизи точки Кюри.

4. Экспериментально показано, что согласованные данные по измерению параметров петли магнитного гистерезиса модельных образцов, а также их истинного физического уширения рефлекса методом рентгенофазового анализа подтвердили высокую чувствительность и эффективность метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. В качестве индикатора совершенства структуры и уровня ее дефектного состояния может быть предложена величина максимума зависимости $\mu_i(T)$.

2. Предложен способ измерения и методика математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости литий-титан-цинковой ферритовой керамики. Математическая обработка показала, что уровень дефектов β/α является наиболее чувствительным параметром по сравнению с другими параметрами феноменологического выражения для определения величины немагнитных включений в ферритах.

3. Проведены теоретические и экспериментальные исследования влияния температурно-временных режимов спекания, диамагнитных добавок и механических нагрузок на физические и магнитные характеристики, а также уровень дефектности литий-титан-цинковой ферритовой керамики.

4. Проведено сравнение разработанного метода с традиционными методами измерения магнитных характеристик. Экспериментально показана высокая чувствительность и эффективность предложенного в работе метода по согласованным данным измерений параметров петли магнитного гистерезиса образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики, а также их истинного физического уширения рефлекса методом рентгенофазового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: Металлургия, 1988. – 574 с.
2. Варшавский, С.Т. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей / С.Т. Варшавский, В.П. Пашенко, А.Н. Мень. – М.: Наука, 1989. – 244 с.
3. Панченко, О.А. Изучение субструктуры и способности к спеканию измельченных ферритовых порошков / О.А. Панченко, А.П. Можаяев, И.И. Зверькова // Порошковая металлургия. – 1979. – № 7. – С. 32 – 37.
4. Панченко, Л.А. Изучение субструктуры и частичных дислокаций в некоторых феррошпинелях / Л.А. Панченко, И.И. Зверькова, В.И. Фадеева // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1980. – Т.17, № 10. – С. 1845–1848.
5. Сержкин, В.Н. Координационные числа атомов и структура металлов / В.Н. Сержкин, В.А. Блатов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №8. – С. 35 – 39.
6. Numakura, H Dislocations in metals and alloys with the hexagonal close-packed structure / H. Numakura, M. Koiwa // Metallurgical Science and Technology. –1998. –V. 16. – P. 4 – 19.
7. Никифорова И.В. Спекание ферритовой керамики потоками высокоэнергетических электронов: автореф. дисс. ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Никифорова Ирина Владимировна. – Томск: 2000. – 21 с.
8. Фадеева, В.И. Образование дефектов упаковки в нестехиометрическом феррите лития / В.И. Фадеева // Изв. АН СССР, Сер. Неорганические материалы. – 1980. – Том 1. – С. 178–180.
9. Поляков, А.А. Технология керамических и радиоэлектронных материалов / А.А. Поляков. – М.: Радио и связь, 1989. – 200 с.

10. Mendelson, M.L. Average grain size in polycrystalline ceramics / M.L. Mendelson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – V 52(8). – P. 443 – 446.

11. Borghese, C. Grain size average and distribution effects on the magnetic losses and threshold fields in nickel ferrites at microwave frequencies / C. Borghese, R. Roveda // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – V. 40(12). – P. 4791 – 4797.

12. Chol, G.R. Influence of milled powder particle size distribution on the microstructure and electrical properties of sintered Mn-Zn ferrites / G.R. Chol // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1970. – V 54(1). – P. 34 – 39.

13. Ранкис, Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис. – Рига: Зинатие, 1981. – 384 с.

14. Bieńkowski, A. Effect of stresses on the magnetostriction of Ni-Zn(Co) ferrites / A. Bieńkowski, J. Kulikowski // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – V. 101. – P. 122 – 124.

15. Ramamanohar Reddy, N. Stress sensitivity of inductance in NiCuZn ferrites / N. Ramamanohar Reddy, M. Venkata Ramana, M. Rajitha., M. Rajagopal, K.V Sivakumar, V.R.K Murthy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 292. – P. 159 – 163.

16. Snelling, E.C. The Effect of stress on some properties of MnZn Ferrite / E.C. Snelling // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1974. – V. 10. – P. 616 – 618.

17. Tsakaloudi, V. The effect of externally applied uniaxial compressive stress on the magnetic properties of power MnZn-ferrites / V. Tsakaloudi, D. Holz, V. Zaspalis // *Journal of Material Science*. – 2013. – V. 48. – P 3825 – 3833.

18. Fang, X. Giant uniaxial stress-permeability effect on electrical parameters of heterotypic MnZn ferrite devices and electromagnetic

effect / X. Fang, Z.L. Wang, N. Zhang, N. Mao // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 2859 – 2864.

20. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Изд.-во иностранной литературы, 1962. – 505 с.

21. Киренский, Л.В. Магнетизм / Л.В. Киренский. – М.: Наука, 1967. – 196 с.

22. Chikazumi, S. Physics of magnetism / S. Chikazumi. – New-York: Wiley, 1964. – 554 p.

23. Ранкис, Г.Ж. О моделях начальной восприимчивости поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис, Я.К. Янковский // Радиоэлектроника и радиосвязь. – 1972. – Вып. 6. – С. 32 – 45.

24. Becker, R. Theory of the magnetization curve / R. Becker // Zeitschrift für Physik. – 1930. – V. 62. – P. 253 – 269.

25. Becker, R. Magnetization of Ni wire under large stress / R. Becker, M. Kersten // Zeitschrift für Physik. – 1930. – V. 64. – P. 660 – 681.

26. Kondorsky, E. On the nature of the coercive force and irreversible changes in magnetization / E. Kondorsky // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. – 1937. – V. 11. – P. 597 – 620.

27. Горелик, С.С. Формирование микроструктуры и свойства ферритов в процессе рекристаллизации / С.С. Горелик, Бабич Э.А., Летюк Л.М. – М.: Металлургия, 1984. – 111 с.

28. Neel, L. Magnetism and local molecular field / L. Neel // Science. – 1971. – V. 174(4013). – P. 985 – 992.

29. Globus, A. Effective anisotropy in polycrystalline materials. Separation of components / A. Globus, P. Duplex // Journal of Applied Physics. – 1968. – V. 39(2). – P. 727 – 729.

30. Orowan, E. Zur Kristallplastizität / E. Orowan // Zeitschrift für Physik. – 1934. – V. 89. – P. 605 – 613.

31. Hull, D. Introduction to dislocations / D. Hull, D.J. Bacon. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. – 272 p.

32. Kersten, M. Underlying theory of Ferromagnetic Hysteresis and Coercivity / M. Kersten // Zeitschrift für Physik. – 1943. – V. 44. – P. 43 – 44.

33. Kersten, M. Zur theorie der ferromagnetischen hysteresis und der anfangspermeabilität / M. Kersten // Zeitschrift für Physik. – 1943. – V. 44. – P. 63 – 77.

34. Jiles, D. Introduction to magnetism and magnetic materials / D. Jiles. – New York: Chapman & Hall, 1991. – 440 p.

35. Kersten, M. Über die bedeutung der versetzungsdichte für die theorie der koerzitivkraft rekristallisierter Werkstoffe / M. Kersten // Zeitschrift für angewandte Physik. – 1956. – V. 8(10). – P. 496 – 502.

37. Globus, A. Initial susceptibility of ferromagnetic materials and topography of domain walls / A. Globus, P. Duplex // Physica Status Solidi. – 1969. – V. 31(2). – P. 765 – 774.

38. Globus, A. Determination of initial magnetization curve from crystallites size and effective anisotropy field / A. Globus, P. Duplex, M. Guyot // IEEE Transactions on Magnetics. – 1971. – V. 7(3). – P. 617 – 622.

39. Smit, J. Physical properties of ferrites / J. Smith, H.P.J. Wijn // Advances in Electronics and Electron Physics. – 1954. – V. 6. – P. 69 – 136.

40. Tivari, A. Biosensors nanotechnology / A. Tivari, A.P.F. Turner. – Scrivener Publishing, 2014. – 552 p.

41. Fannin, P.C. The effective anisotropy constant of particles within magnetic fluids as measured by magnetic resonance / P.C. Fannin, I. Malaescu, C.N. Marin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V. 289. – P. 162 – 164.

42. Pan, D. A new calibration method for triaxial fluxgate magnetometer based on magnetic shielding room / D. Pan, J. Li, C. Jin, T. Liu, S. Lin,

L. Li // IEEE Transaction on Industrial Electronics. – 2020. – V. 67. – P. 4183 – 4192.

43. Alken, P. Co-estimation of geomagnetic field and in-orbit fluxgate magnetometer calibration parameters / P. Alken, N. Olsen, C.C. Finaly // Earth, Planets and Space. – 2020. – V. 72(1). – Article 49.

44. Доливо-Добровольский М.О. Избранные труды / М.О. Доливо-Добровольский. – М. – Л., ГЭИ. – 1948. – 218 с.

45. Díaz-Michelena, M. A novel induction-based device for the measurement of the complex magnetic susceptibility / M. Díaz-Michelena, J.L. Mesa, M. Pérez, M.C. Maicas Ramos, P. Cobos, C. Aroca // Sensors and Actuators A. – 2017. – V. 263. – P. 471 – 479.

46. Mao, Y. Vibration prediction in fault-tolerant flux-switching permanent-magnet machine under healthy and faulty conditions / Y. Mao, G. Liu, W. Zhao, J. Ji // IET Electric Power Applications. – 2017. – V. 11(1). – P. 19 – 28.

47. Brodova, I.G. Liquid Metal Processing. Application to Aluminium Alloy Production / I.G. Brodova, P.S. Popel, G.I. Eskin. – London: Taylor & Francis, 2002. – 269 p.

48. Zawilski, B.M. A simple and accurate relative alternative magnetic susceptibility measurement technique / B.M. Zawilski, J. Marcus, P. Plaindoux // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – V. 322(18). – P. 2786 – 2788.

49. Чернышев, Е.Т. Магнитные измерения / Е.Т. Чернышев, Е.Н. Чечурина, Н.Г. Чернышева, Н.С. Студенцов. – М.: Издательство стандартов, 1969. – 248 с.

50. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1979. – 208 с.

51. Blitz, J. Electrical and magnetic methods of nondestructive testing / J. Blitz. – Bristol: Adam Hilger IOP Publishing, Ltd., 1991. – 261 p.

52. Jiles, D.C. Review of magnetic methods for nondestructive evaluation / D.C. Jiles // *NDT International*. – 1988. – V. 21(5). – P. 311 – 319.

53. Lo, C.C.H. A magnetic imaging system for evaluation of material conditions using magnetoresistive devices / C.C.H. Lo, J. Paulsen, D. Jiles // *IEEE Transaction on Magnetics*. – 2003. – V. 39(5). – P. 3453 – 3455.

54. Baykut, A. Real-time inspection of textured surface / A. Baykut, A. Atalay // *Real-Time Imaging*. – 2000. – V. 6(1). – P. 17 – 27.

55. Wang, Y. W. Defects detection for rough magnetic tiles surface based on lightsectioning / Y. Wang, J.Y. Tao, X.C. Chen, K. Wang // *Proceedings of the 8th International Symposium On Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Optical Test, Measurement Technology, and Equipment*. – 2016. – V. 9684. – Article number 968434.

56. Yang, C. Crack detection in magnetic tile images using nonsubsampled shearlet transform and envelope gray level gradient / C. Yang, P. Liu, G. Yin, L. Wang // *Optics & Laser Technology*. – 2017. – V. 90(5). – P. 7 – 17.

57. Randoshkin, V.V. Magneto-optical methods of nondestructive flaw detection / V.V. Randoshkin // *Industrial Laboratory*. – 1997. – V. 63(2). P. 83 – 93.

58. Abdou, A. An Eddy current nondestructive method for crack detection in multilayer riveted structures / A. Abdou, O.A. Safer, T. Bouchala, A. Bendaikha, B. Abdelhadi, A. Guettafi, A. Benoudjit // *Instrumentation Measure Metrologie*. – 2019. – V. 18(5). – P. 485 – 490.

59. Shatov, P. Combining eddy-current and magnetic methods for the defectoscopy of ferromagnetic materials / P. Shatov // *Nondestructive Testing and Evaluation*. – 2013. – V. 28(2) – P. 155 – 165.

60. Sakai, K. Automatic scanning system for back-side defect of stall structure using magnetic flux leakage method / K. Sakai, K. Morita, Y. Haga,

T. Kiwa, K. Inoue, K. Tsukada // IEEE Transaction on Magnetics. – 2015. – V. 51(11). – Article number 7151805.

61. Lahiri, B.B. Infrared thermography based defect detection in ferromagnetic specimens using a low frequency alternating magnetic field / B.B. Lahiri, S. Bagavathiappan, C. Soumya, V. Mahendran, V.P.M. Pillari, J. Philip, T. Jayakumar // Infrared Physics and Technology. – 2014. – V. 64. – P. 125 – 133.

62. Lahiri, B.B. Infrared thermography based magnetic hyperthermia study in Fe_3O_4 based magnetic fluids / B.B. Lahiri, S. Ranoo, J. Philip // Infrared Physics and Technology. – 2016. – V. 78. – P. 173 – 184.

63. Korobeynikov, A.G Automated image processing using magnetic defectoscopy / A.G. Korobeynikov, S.A. Aleksanin, O.A. Perezyabov // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2015. – V. 17. – P. 7488 – 7493.

64. Матюк, В.Ф. Устройство для измерения магнитных характеристик ферромагнитных материалов / В.Ф. Матюк, Осипов А.А. – Патент РБ на полезную модель № 3195. – Афіцыйны бюлетэнь, 2006. – №6. – С. 216 – 217.

65. Матюк, В.Ф. Установка УИМХ для измерения магнитных характеристик магнитомягких материалов и изделий / В.Ф. Матюк, А.А. Осипов // Дефектоскопия. – 2007. – № 3. – С. 12 – 25.

66. Rozanov, K.N. The effect of shape distribution of inclusions on the frequency dependence of permeability in composites / K.N. Rozanov, A.V. Osipov, D.A. Petrov, S.N. Starostenko, E.P. Yelsukov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321(7). – P. 738 – 741.

67. Liu, L. Tunable properties of microwire composites at microwave frequency / L. Liu, K.N. Rozanov, M. Abshinova // Applied Physics A. – 2013. – V. 110(2). – P. 275 – 279.

68. Чечерников, В.И. Магнитные измерения / В.И. Чечерников. – М.: МГУ им Ломоносова, 1969. – 387 с.

69. Bragg, W.L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal / W.L. Bragg // Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1929. – V. 17, P. 43 – 57.

70. Powder Diffraction File, JCPDC International Center for Powder Diffraction Data. – Swarthmore, PA, 1989. – P. 6 – 642.

71. Горелик, С.С. Закономерности фазовых превращений при нагреве под спекание прессзаготовок Li-Ti ферритов и их влияние на микроструктуру и / С.С. Горелик, А.С. Гладков, И.С. Рыбачук // Электронная техника. – 1980. – Сер. 6. – Вып. 4. – С. 29 – 33.

72. Hoekstra, B. Initial permeability and intrinsic magnetic properties of polycrystal-line Mn-Zn-ferrites / B. Hoekstra, E.M. Gyorgy, P.K. Gallagher, D.W. Johnson, G. Zydzik, L.G. Uiter // Journal of Applied Physics. – 1978. – V. 49(9). – P. 4902 – 4907.

73. Быков, Ю.А. Высокотемпературное деформирование и термическая обработка ферритов / Ю.А. Быков. – М.: Металлургия. – 1988. – 471 с.

74. Selsig, J. Internal stresses in ceramics / J. Selsig // Journal of American Ceramic Society. – 1961. – V. 44(8). – P. 419 – 422.

75. Хуберт, А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах / А. Хуберт. – М., Мир, 1977. – 306 с.

76. Zahir, R. Structural, magnetic and electrical characterization of Cd-substituted Mg ferrites synthesized by double sintering technique / R. Zahir, F.-U.-Z. Chowdhury, M.M. Uddin, M.A. Hakim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V. 410. – P. 55 – 62.

77. Ghodake, U.R. Initial permeability studies of Mn substituted Mg-Zn ferrites synthesized by oxalate precursors / U.R. Ghodake, N.D. Chaudhari, R.C. Kambale, S.S. Suryawanshi // Physics Procedia. – 2014. – V. 54. – P. 152 – 158.

78. Chaudhari, N.D. Studies on initial permeability and loss factor in Ni–Zn ferrites synthesized by oxalate precursors / N.D. Chaudhari, R.C. Kambale, J.Y. Patil, S.R. Sawant, S.S. Suryawanshi // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – P. 1713 – 1719.

79. Manjura Hoque, S. Study of the bulk magnetic and electrical properties of MgFe₂O₄ synthesized by chemical method / S. Manjura Hoque, M. Abdul Hakim, M. Al Mamun, S. Akhter, Md. Tanvir Hasan, D. Prasad Paul, K. Chattopadhyay // *Materials Sciences and Applications*. – 2011. – V. 2. – P. 1564 – 1571.

80. Mahmud, S.T Influence of microstructure on the complex permeability of spinel type Ni–Zn ferrite / S.T. Mahmud, A.K.M. Akther Hossain, M. Abdul Hakim, M. Sekic, T. Kawai, H. Tabata // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 305. – P. 269 – 274.

81. Sankpal, S.S. Magnetization studies on aluminium and chromium substituted Ni–Zn ferrites / S.S. Sankpal, S. Suryavanshi, S.V. Kakatkar, G.G. Tengshe, R.S. Patil, N.D. Chaudhari, S.R. Sawant // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – V. 186. – P. 349 – 356.

82. Goldman, A. Handbook of Modern Ferromagnetic Materials / A. Goldman. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 646 p.

83. Parvin, R. Improvement of microstructure, initial permeability, magnetization and dielectric properties of nanocrystalline Li_xCu_{0.1}Co_{0.1}Zn_{0.8-2x}Fe₂O₄ / R. Parvin, A.A. Momin, A.K.M. Akther Hossain // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016 – V. 401. – P. 760 – 769.

84. Haijun, Zh. The preparation and microwave properties of BaZn₂–ZCoZFe₁₆O₂₇ ferrite obtained by a sol–gel process / Zh. Haijun, Y. Xi, Zh. Liangying // *Ceramics International*. – 2002. – V. 28. – P. 171 – 175.

85. Gimenes, R. Structural and magnetic characterization of Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0) ferrites obtained by the citrate precursor

method / R. Gimenes, M.R. Baldissera, M.R.A. da Silva, C.A. da Silveira, D.A.W. Soares, L.A. Perazolli, M.R. da Silva, M.A. Zaghete // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 741 – 746.

86. Malyshev, A.V. Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating / A.V. Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 13671 – 13675.

87. Hu, J. Effects of microstructure on the temperature dependence of relative initial permeability of NiCuZn ferrites / J. Hu, M. Yan, W. Luo, J. M. Wu // *Physica B*. – 2007. – V. 400. – P. 119 – 123.

88. Li, L.Z. Effects of Ta₂O₅ addition on the microstructure and temperature dependence of magnetic properties of MnZn ferrites / L.Z. Li, Z. Lan, Z. Yu, K. Sun, M. Luo, Z. Xu, H. Ji // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009 – V. 321. – P. 438 – 441.

89. Iqbal, M.J. Temperature and composition dependence of magnetic properties of cobalt–chromium co-substituted magnesium ferrite nanomaterials / M.J. Iqbal, Z. Ahmad, T. Meydan, Y. Melikhov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012 – V. 324. – P. 3986 – 3990.

90. Malyshev, A.V. Defects level evaluation of LiTiZn ferrite ceramics using temperature dependence of initial permeability / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.N. Sokolovskiy, A.P. Surzhikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018 – V. 456. – P. 186 – 193.

91. Knyazev, A.V. Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites / A.V. Knyazev, I. Zakharchuk, E. Lahderanta, K.V. Baidakov, S.S. Knyazeva, I.V. Ladenkov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017 – V. 435. – P. 9 – 14.

92. Malyshev, A.V. Effect of sintering regimes on the microstructure and magnetic properties of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, A.B. Petrova,

A.P. Surzhikov, A.N. Sokolovskiy // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 2719 – 2724.

93. Selsig, J. Internal stresses in ceramics / J. Selsig // *Journal of American Ceramic Society*. – 1961. – V. 44(8). – P. 419 – 422.

940. Dinnebier, R.E. Powder Diffraction: Theory and Practice / R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. – 582 p.

Учебное пособие

Петрова Анна Борисовна
Лысенко Елена Николаевна

**РАЗРАБОТКА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ
ДЕФЕКТНОСТИ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
НАЧАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ**

Издание подготовлено в авторской редакции

Подписано к печати 14 января 2022 г.
Ризография. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Тираж 100 экз. Заказ № 411.

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

