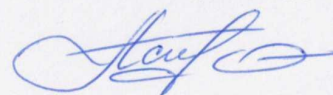


На правах рукописи



АСТАФЬЕВ АЛЕКСАНДР ЛЕОНИДОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ
ГОМОГЕННОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРИТОВ**

05.11.13 – «Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий»

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Научный руководитель: **Суржиков Анатолий Петрович**, д. ф.-м. н., профессор

Научный консультант: **Лысенко Елена Николаевна**, к. ф.-м. н., доцент

Официальные оппоненты: **Смирнов Серафим Всеволодович**, д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР, г. Томск), ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра «Нелинейная оптика, нанофотоника и лазерные технологии».

Брызгин Александр Альбертович, к.т.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук» (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск), заведующий лабораторией.

Ведущая организация: Федеральное государственного бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА» - Российский технологический университет (РТУ МИРЭА, г. Москва)

Защита диссертации состоится «18» декабря 2018 года в 17:00 на заседании диссертационного совета Д212.269.09 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу, г. Томск, ул. Савиных, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/916/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент

Шевелева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационных исследований

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

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

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

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

на рентгенограммах, разложение которых оказывается сложной задачей, а порой и вовсе невыполнимой, а также отсутствие полной картотеки рентгенограмм эталонных образцов.

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

Таким образом, в настоящей работе представлено исследование, направленное на разработку высокочувствительного магнитного метода контроля гомогенности и фазового состава ферритовых материалов, основанного на термомагнитометрическом анализе, который представляет собой термогравиметрический анализ в магнитном поле, выполненный с помощью термических анализаторов высокого разрешения.

Данная работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Степень разработанности темы

В настоящее время метод термогравиметрического анализа в магнитном поле достаточно широко применяется для определения температуры Кюри ферро- и ферримагнитных материалов. Однако значительная часть связанных с этим работ посвящена магнитным материалам однофазного состава, по значениям температуры Кюри которых можно проводить, в том числе, и калибровки дериватографов или термических анализаторов. Например, термические анализаторы высокого разрешения STA фирмы Netzsch (Германия) или Perkin Elmer Inc. (США) позволяют реализовывать термогравиметрический анализ материалов с высокой точностью (~ 0.1 мкг.). Данные типы приборов позволяют одновременно проводить термогравиметрические и теплофизические измерения, включая измерения в магнитном поле, позволяющие осуществлять анализ магнитных фазовых переходов в материалах. Однако с помощью данных приборов можно проанализировать температуру Кюри однофазных магнитных материалов по ранее опубликованным научным работам и методикам и при помощи

разработанных производителями программных продуктов, например Thermal Analysis фирмы Netzsch.

В настоящей работе на основе данных термомагнитометрического анализа, полученных с помощью термического анализатора высокого разрешения, впервые предлагается метод контроля фазового состава ферритовых материалов. Разработанный на основе данного метода программный продукт позволяет количественно анализировать фазовый состав образцов, включая ферритовые системы сложного состава.

Цель исследования – разработка высокочувствительного магнитного метода контроля гомогенности и фазового состояния ферритовых материалов и создание программного продукта для количественного определения фазового состава.

Задачи исследования:

- Исследование закономерностей изменения фазового состава и магнитных фазовых переходов в ферритах, полученных при различных технологических режимах.
- Получение контрольных образцов на основе литиевого, литий-цинкового и литий-титанового ферритов и их анализ рентгенофазовым и термомагнитометрическим методами.
- Выявление минимальной чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитных фазовых включений и магнитных переходов.
- Установление влияния намагниченности различных ферритов на магнитофазовые переходы при термомагнитометрических измерениях.
- Исследование термомагнитометрическим анализом литий-замещенных ферритов в составе смеси с магнитными и немагнитными компонентами
- Разработка алгоритма и написание программы, позволяющей на основе данных, полученных термическим анализом, проводить качественную и количественную оценку фазового состава ферритовых материалов.

Объектом исследования являются литиевые и литий-замещенные ферриты.

Предметом исследования являются магнитные фазовые переходы в ферритах при термомагнитометрических измерениях, термомагнитометрический метод контроля гомогенности и фазового состава ферритовых материалов.

Научная новизна

1. Установлены закономерности изменения магнитных фазовых превращений в области температуры Кюри литий-замещенных ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, полученных при различных технологических режимах синтеза, включающие операции повторных помолов и перемешиваний.

2. Установлены зависимости положения и площади пика деривативной термогравиметрической кривой и температуры Кюри от содержания цинка или титана в ферритах состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, соответственно.

3. Установлены закономерности изменения высоты весового скачка на термогравиметрической кривой в области температуры Кюри от намагниченности ферритов и их концентрации в многокомпонентных ферритовых смесях.

4. Показана высокая разрешающая способность метода термомагнитометрии контроля магнитных фазовых включений в порошковых системах, состоящих из слабомагнитных или немагнитных фаз.

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

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

Практическая значимость

Установлены зависимости, позволяющие проводить качественный и количественный фазовый анализ сложных магнитных соединений, включая литиевые и литий-замещенные ферриты, по результатам термического анализа с приложенным внешним магнитным полем.

Разработана методология проведения фазового анализа, а также разработана программа для ЭВМ, позволяющая с помощью математического моделирования

получать численные значения фазового состава из анализа термогравиметрических кривых.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Температура Кюри в ферритах состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ уменьшается линейно с увеличением содержания цинка или титана с 630 ± 3 °C при $x=0$ до 205 ± 3 °C для литий-цинковых и до 373 ± 3 °C для литий-титановых ферритов при $x=0.6$.

2. При магнитофазовом переходе в точке Кюри измеряемая площадь пика деривативной термогравиметрической кривой не зависит от содержания цинка или титана в гомогенных по фазовому составу литий-цинковых или литий-титановых ферритах, соответственно.

3. При термомагнитометрических измерениях нормированное изменение веса ферритов, связанное с магнитофазовым переходом, увеличивается линейно с увеличением намагниченности насыщения ферритов или их концентрации в многокомпонентных ферритовых смесях.

4. Термомагнитометрический анализ в магнитном поле 5 Э позволяет по температуре Кюри идентифицировать литиевые ферритовые магнитные фазы с содержанием не менее чем 0.25–1 вес.% в композиционных порошковых смесях на основе слабомагнитных Fe_2O_3 или немагнитных Al_2O_3 фаз.

5. Разработанный метод, основанный на анализе магнитных фазовых переходов при термогравиметрических измерениях в магнитном поле, позволяет количественно определить фазовый состав литий-цинковых и литий-титановых ферритов различной степени гомогенности по фазовому составу.

Достоверность полученных теоретических и экспериментальных результатов обеспечивается совокупностью больших объемов экспериментальных данных, полученных на современном исследовательском оборудовании, а также хорошей корреляцией полученных результатов и сделанных выводов с фундаментальными представлениями современной физики твердого тела.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск 2014, 2016 гг.); «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2014 г.); «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (г. Ялта, 2014, 2015 гг.); «Новое в магнетизме и магнитных материалов» (г. Москва, 2018 г.); «Инновации в неразрушающем контроле SibTest» (г. Новосибирск, 2017 г.).

Личный вклад автора

Результаты, представленные в тексте данной диссертационной работы, получены автором, либо при его личном и непосредственном участии. Автор формулировал цели и задачи исследования, планировал и проводил исследовательские эксперименты, а также проводил обработку, обобщение и анализ экспериментальных результатов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 5 статей в изданиях, цитируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в рецензируемых изданиях из списка ВАК.

Структура и объем диссертационных исследований

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 107 наименования, двух приложений, содержит 121 страницу текста, 70 рисунков и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описаны актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационных исследований. Сформулировано цель диссертационной работы, поставлены основные задачи исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор структуры феррошпинелей, их свойства и характеристики. Описаны механизмы возникновения магнитных свойств. Приведены основные методы получения ферритовых материалов. Приведен обзор методов определения температуры Кюри в ферритах, а также приведен обзор существующих методов оценки фазового состава ферритовых материалов.

Вторая глава посвящена описанию методов и приборов используемых в процессе проведения исследовательской работы, а также описан метод изготовления экспериментальных образцов литиевых ферритов.

Основными методами, используемыми в процессе работы были методы термического анализа и рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ARL X'TRA. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных.

Термический анализ проводился на термическом анализаторе высокого разрешения STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Для детектирования магнитофазовых переходов с внешней стороны измерительной ячейки термического анализатора накладывалась магнитная сборка, состоящая из двух постоянных магнитов, создающая магнитное поле вблизи образца таким образом, чтобы магнитный образец втягивался во внешнее магнитное поле.

Третья глава посвящена исследованию фазового состава и магнитных фазовых переходов в литий-замещенных ферритах. Исследуемые образцы, полученные при различных технологических режимах (добавление различного количества промежуточных операций помола и перемешивания), исследовались термомагнитометрическим и рентгенофазовым методами, результаты которых

анализировались и сравнивались между собой. При проведении термического анализа магнитных материалов на ТГ(М) кривой наблюдается скачкообразное изменение веса вызванное магнитофазовым переходом. Исходя из полученных экспериментальных данных было установлено, что термомагнитометрический метод позволяет выявлять магнитофазовые переходы, происходящие при температурах Кюри для каждой из имеющихся магнитных фазовых включений. Таким образом, был сделан вывод, что термический анализ позволяет по наличию пиков на ДТГ(М) кривой детектировать наличие магнитофазовых включений.

Для разработки метода определения фазового состава необходимы значения температуры Кюри, полуширины и высоты пика ДТГ(М) кривой, а также высоты магнитного фазового перехода наблюдаемого на кривой ТГ(М), для этого были изготовлены и проанализированы контрольные литий-цинковые и литий-титановые ферриты составов $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x_{\text{Zn}}=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$) и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x_{\text{Ti}}=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). На рисунке 1 показаны ДТГ(М) зависимости для контрольных образцов литий-замещенных феррошпинелей. Положения максимумов каждого из ДТГ(М) пиков соответствуют точкам Кюри для литий-замещенного феррита с содержанием замещающего элемента $X_{\text{Zn,Ti}}=0\div 0.6$.

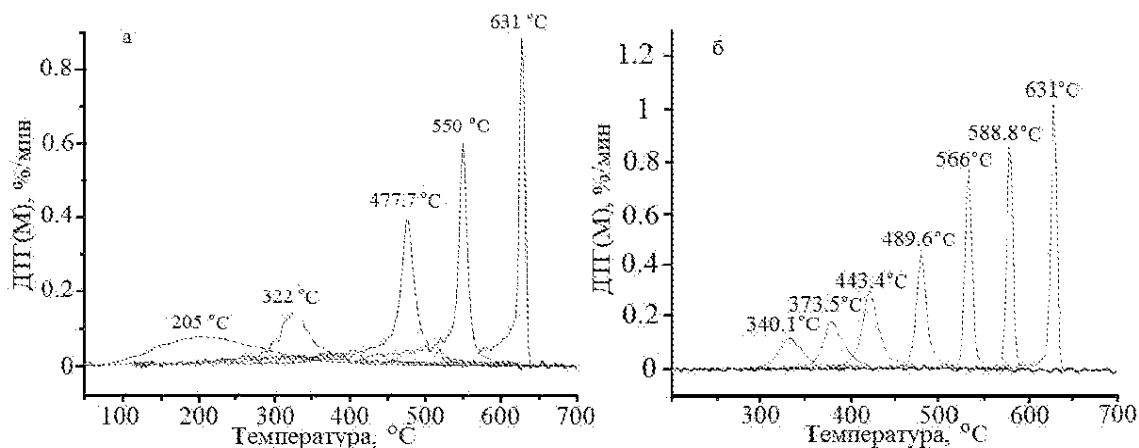


Рисунок 1 – ДТГ(М) кривые для литий-цинкового (а) и литий-титанового (б) ферритов

Анализ полученных контрольных образцов позволил установить, что площадь пика ДТГ(М) кривой практически не изменяется с увеличением содержания замещающего элемента в составе феррошпинели (рис. 2).

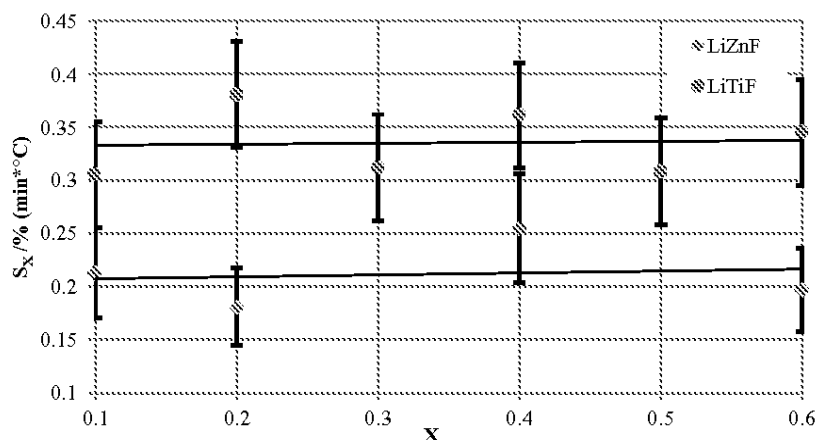


Рисунок 2 – Зависимость площади пика ДТГ(М) от содержания цинка или титана в однофазных литий-замещенных ферритах

Анализируя температуры Кюри полученных контрольных образцов, была получена экспериментальная зависимость температуры Кюри от величины вводимой добавки, а также были получены значения температуры Кюри, которые хорошо описываются линейной аппроксимацией (рис. 3).

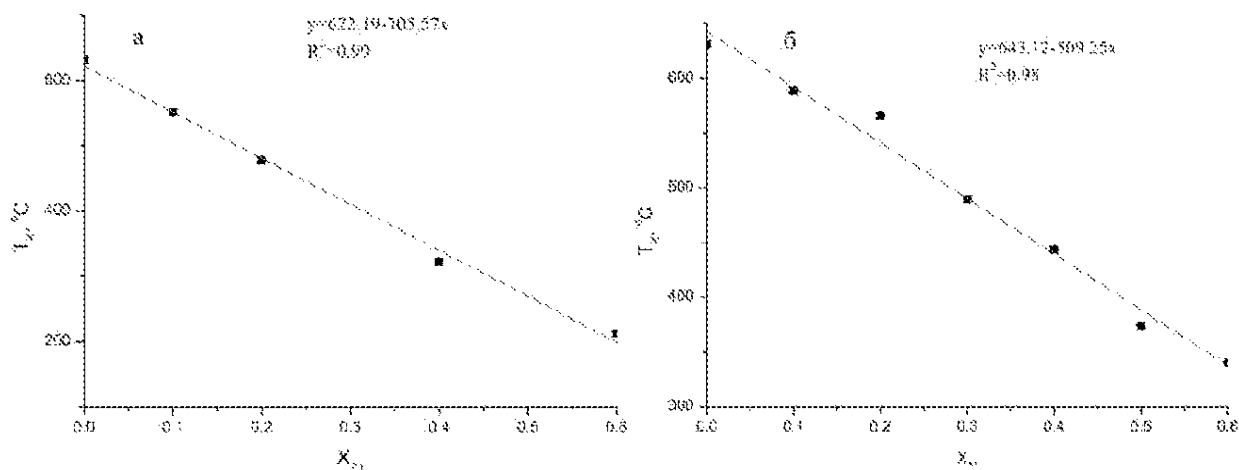


Рисунок 3 – Изменение температуры Кюри литий-замещенных ферритов с увеличением концентрации замещающего элемента (а – Zn, б – Ti)

Кроме вышеизложенного, в данной главе проведены исследования чувствительности термометрического метода по определению магнитных

фазовых включений в смеси с магнитными и слабомагнитными компонентами. Литий-цинковый феррит с $X_{Zn}=0.2$ смешивался с промышленным порошком оксида железа в различных весовых пропорциях (2, 4, 6 вес.%), а чистый литиевый феррит перемешивался с порошком оксида алюминия в пропорциях (0.25, 0.5, 1 вес.%), после чего проводились рентгенофазовый (рис.4, 5) и терромагнитометрический (рис. 6, 7) анализы.

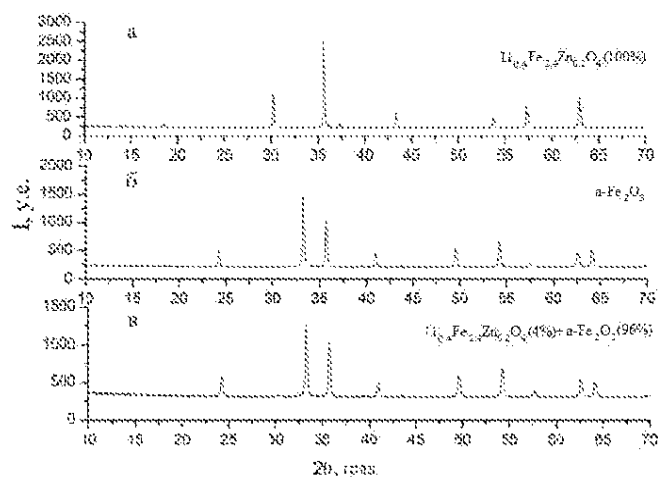


Рисунок 4 – Рентгенограммы литий-цинкового феррита (а), оксида железа (б) и их смеси (в) с содержанием литий-цинкового феррита (4 вес.%)

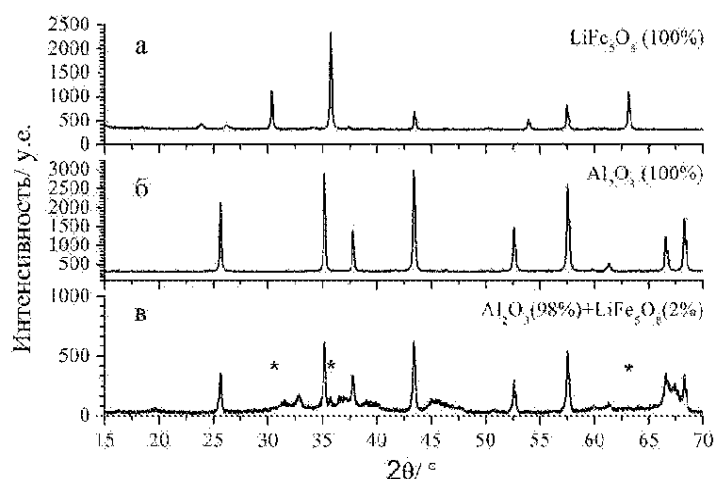


Рисунок 5 – Рентгенограммы литиевого феррита (а), оксида алюминия (б) и их смеси (в) с содержанием литиевого феррита (2 вес.%)

Было установлено, что рентгенофазовый анализ способен детектировать шпинельную фазу, однако такое весовое содержание близко к погрешности рентгенофазового метода, что существенно затрудняет процесс расшифровки рентгенограмм и не позволяет достоверно установить истинное значение ее содержания.

В тоже время, используя термический анализатор были получены ТГ(М)/ДТГ(М) кривые для этих композиционных смесей. На рисунках 6, 7 показаны ТГ(М)/ДТГ(М) кривые, на которых наблюдались отчетливые пики при температурах, соответствующих температурам Кюри чистого литиевого и литий-цинкового ферритов с $X_{Zn}=0.2$.

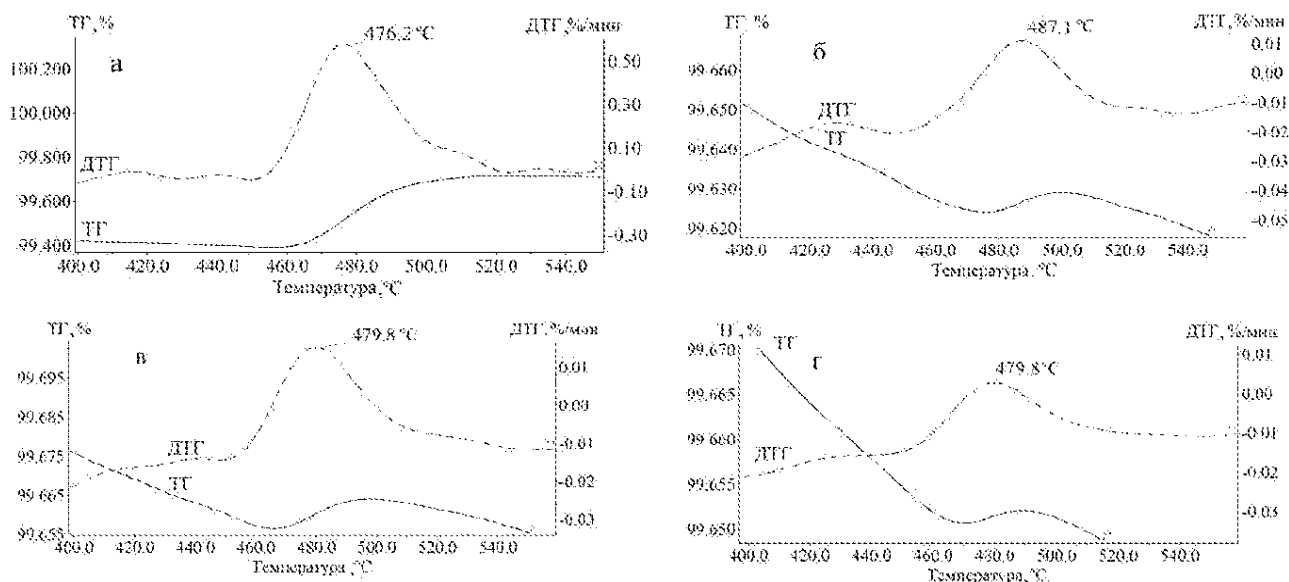


Рисунок – 6 ТГ/ДТГ кривые для смеси $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ с весовым содержанием литиевого феррита (а – 100 вес.%, б – 6 вес.%, в – 4 вес.%, г – 2 вес.%)

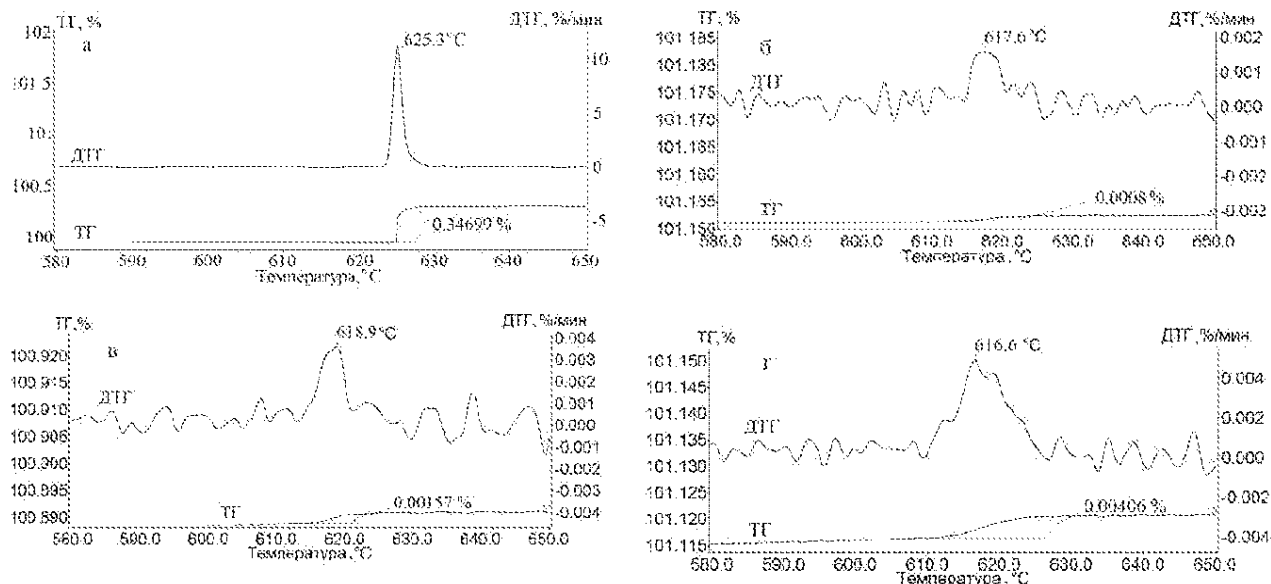


Рисунок 7 –ТГ/ДТГ кривые для смеси $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3$ с различным весовым содержанием литиевого феррита (а – 100 вес.%, б – 0.25 вес.%, в – 0.5 вес.%, г – 1 вес.%)

По наличию пиков на ДТГ(М) кривой возможно однозначное определение наличия литий-замещенных ферритов в исследуемых смесях. Увеличение весового содержания ферритовой фазы, во всех случаях, приводило к росту интенсивности наблюдаемого пика, а также к увеличению величины магнитофазового перехода, наблюдаемого на кривой ТГ(М). Таким образом, было установлено, что

термомагнитометрический метод способен детектировать в смесях с немагнитными и слабомагнитными компонентами магнитные фазы с весовым содержанием не менее чем 0.25 вес.%.

Проведение магнитных измерений литий-цинковых и литий-титановых ферритов позволило определить зависимость величины магнитофазового перехода (Δm) на ТГ(М) кривой от значений намагниченности насыщения литий-замещенных ферритов. Экспериментальные результаты отлично описываются линейной аппроксимацией и представлены на рисунке 8.

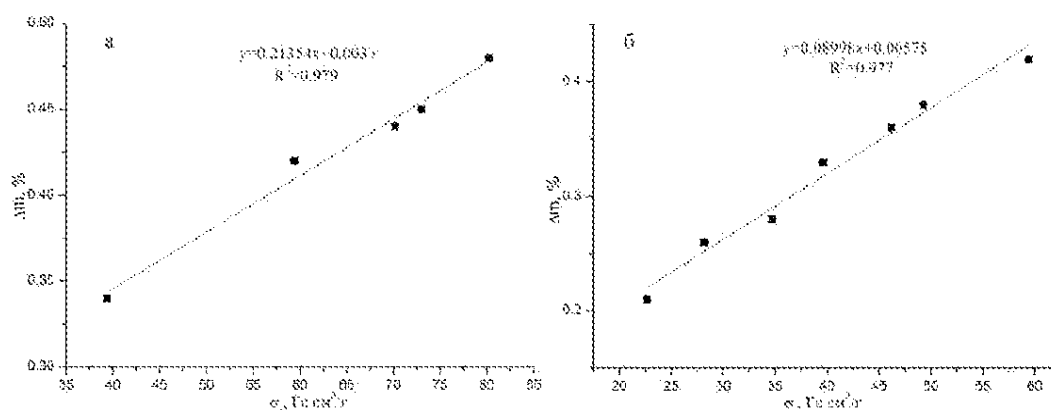


Рисунок 8 – Зависимость высоты весового скачка (Δm) для литий-замещенных ферритов от значения удельной намагниченности насыщения
(а – литий-цинковый, б – литий-титановых феррит)

Результаты исследований, представленные в третьей главе:

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

2. С помощью РФА и ТМ анализов показано, что степень гомогенности по фазовому составу синтезированных литий-замещенных ферритов можно существенно повысить, включив операции промежуточных помолов и перемешиваний в технологический цикл синтеза данных ферритов.

3. С помощью ТМ анализа для ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$, осуществлена температурная идентификация магнитного фазового перехода и построены зависимости температуры Кюри от содержания цинка или титана в ферритах.

4. Показано, что термомагнитометрический анализ в магнитном поле 5 Э позволяет идентифицировать литиевые ферритовые магнитные фазы с содержанием не менее чем 0.25–1 вес.% в композиционных порошковых смесях на основе слабомагнитных Fe_2O_3 или немагнитных Al_2O_3 фаз.

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

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

Четвертая глава содержит в себе основные работы, направленные на разработку метода контроля фазового состава литий-замещенных ферритов.

В данной главе показана прямая зависимость площади пика на ДТГ(М) кривой от весового содержания магнитной компоненты в композиционных ферритовых смесях. Оценка площади пиков проводилась в программе «PeakSeparation» разработанной фирмой Netzsch. В качестве композиционных смесей выступали порошки литий-цинкового, литий-титанового, а также чистого литиевого ферритов.

На рисунках 9 показаны термогравиметрические кривые, полученные при термическом анализе композиционной смеси литий-цинкового и литий-титанового ферритов с $X_{\text{Zn,Ti}}=0.2$ в различных весовых пропорциях. На термогравиметрических кривых (ТГ(М)) отчетливо видны два магнитофазовых перехода, а на ДТГ(М) кривых наблюдаются пики при температурах соответствующих температурам Кюри литий-цинковому и литий-титановому ферритам. Разложение сложных ДТГ(М) кривых на

составляющие пики позволяет рассчитать отношение между площадью каждого из присутствующих пиков к суммарной площади всех пиков на ДТГ кривой.

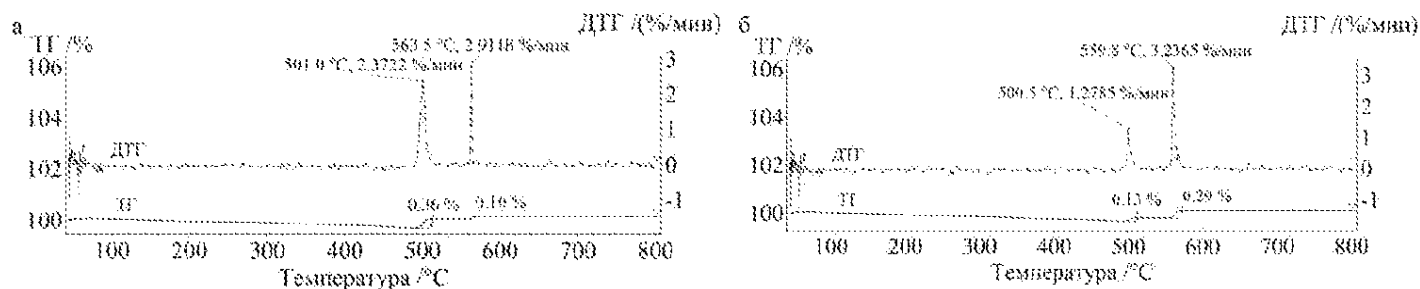


Рисунок 9 – ТГ/ДТГ кривые для композиционной ферритовой смеси $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ в различных весовых пропорциях (а- 70/30 вес.%, б – 30/70 вес.%)

На рисунке 10 показано разложение ДТГ(М) кривой на составляющие пики. В таблице 1 представлены результаты разложения, из которых следует прямая связь между величиной процентного весового содержания магнитного компонента в композиционной смеси и отношением площади пика соответствующий этому компоненту к общей площади ДТГ(М) пиков.

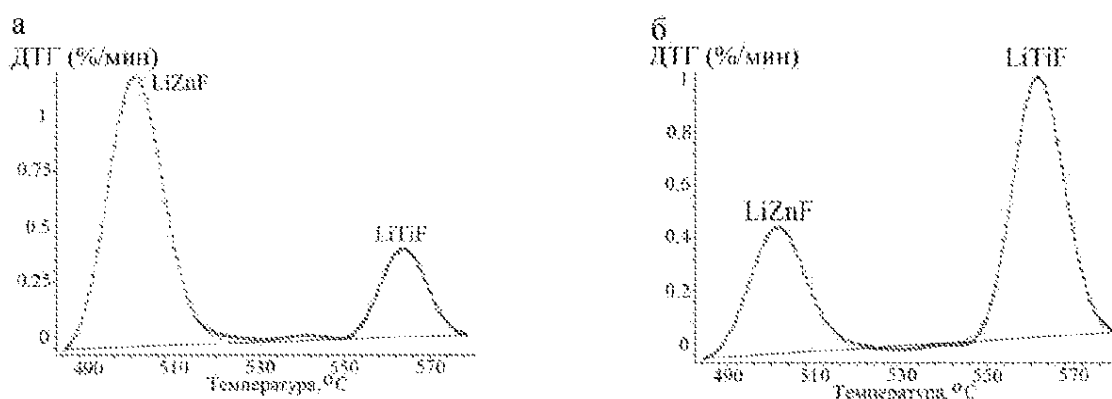


Рисунок 10 - ДТГ кривые, разложенные на составляющие пики для композиционной смеси $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ в различных весовых пропорциях (а – 70/30 вес.%, б – 30/70 вес.%)

Таблица 1 Результаты разложения композиционных ферритовых смесей состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ в различных весовых пропорциях

Смесь	Фактическое весовое содержание	Расчетная концентрация по калибровочным кривым	Результат разложения площади ДТГ пиков
	%	%	%
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 +$	70	73	73.1
$\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	30	27	26.9
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 +$	30	27	31.3
$\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	70	73	68.7

Большое количество измерений с различным весовым содержанием магнитных компонентов позволило выявить линейную зависимость наблюдаемого изменения веса на ТГ(М) кривой (Δm) от его весового содержания (C , вес.%). Такие зависимости для каждого из литий-замещенных компонентов могут выступать в качестве калибровочных кривых для каждого из литий-замещенных ферритов, в качестве примера, на рисунке 11 показаны аппроксимирующие прямые для ферритов состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$.

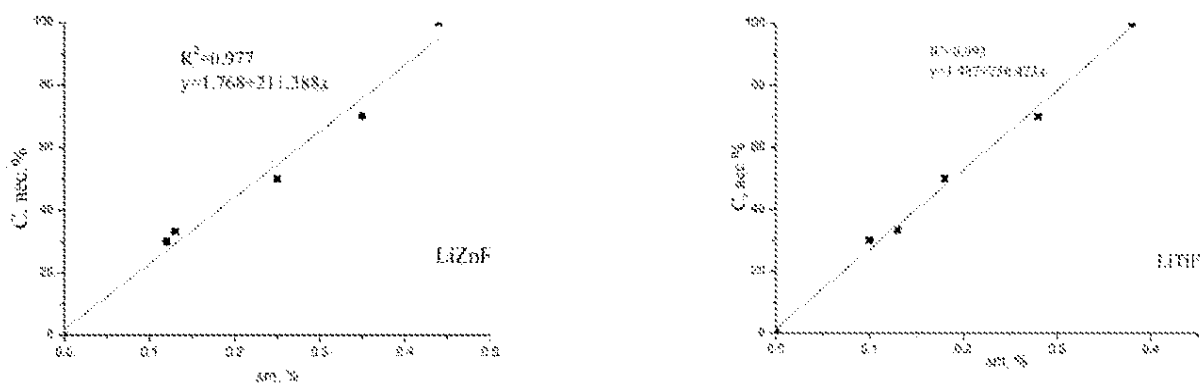


Рисунок 11 – Калибровочные кривые для литий-цинкового и литий-титанового ферритов с содержанием замещающего элемента $X_{\text{Zn,Ti}}=0.2$.

Сравнивая величины, приведенные в таблице 1, можно сделать вывод, что экспериментальная ошибка при определении фазовой концентрации по полученным калибровочным кривым и по площадям пиков составляет не более 10 %.

Полученные ранее зависимости площади пика на ДТГ(М) кривой от весового содержания компонента в композите позволили провести фазовый анализ ферритов обладающих многофазовой структурой и следовательно сложной формой ДТГ(М) кривых.

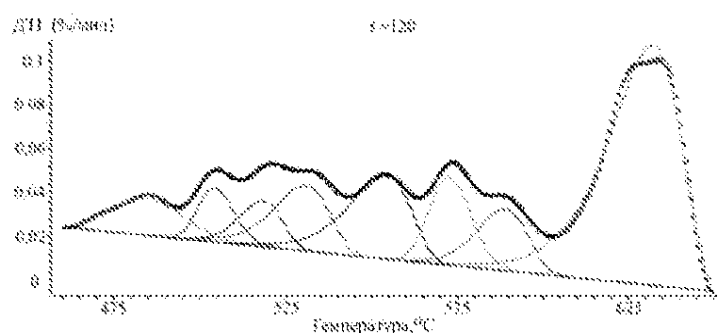


Рисунок 12 – Разложение ДТГ кривой литий-цинкового феррита с $x_{Zn}=0.2$ синтезированного при 800 °С в течении 120 минут с однократным помолом и перемешиванием

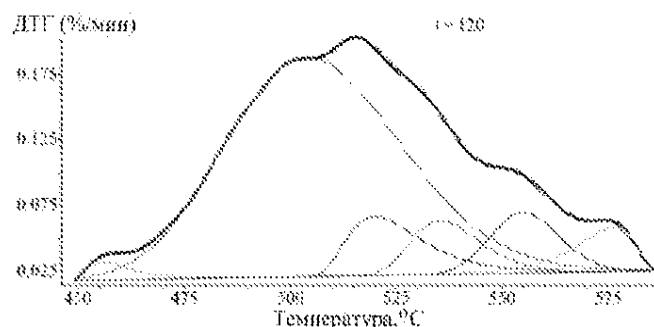


Рисунок 13 – Разложение ДТГ кривой литий-титанового феррита с $x_{Ti}=0.2$ синтезированного при 1000 °С в течении 120 минут с однократным помолом и перемешиванием

На рисунках 12 и 13 показаны ДТГ(М) кривые, полученные при неполном синтезе литий-цинковых и литий-титановых ферритов. Как видно из рисунков, кривые обладают сложной структурой включающую множество пиков, разложение которых, как было показано ранее, позволит определить фазовый состав, исходя из положения пика на температурной шкале, а также концентрацию магнитной фазы из площади этого пика. Результаты разложения ДТГ кривых показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты разложения $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ ферритов изготовленных при различных технологических условиях

Состав	№ пика	Положение пика, °C	Площадь пика, %	Расчетная $X_{\text{Zn,Ti}}$
$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$	1	484.5	6.7	0.19
	2	504.2	4.8	0.16
	3	518.3	4.9	0.14
	4	530.8	9.2	0.12
	5	553.9	13.2	0.09
	6	572.6	9	0.06
	7	588.9	7.9	0.04
	8	631.8	44.3	0
$\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	1	455.1	5.0	0.39
	2	503.6	34.6	0.29
	3	518.0	16.7	0.26
	4	536.7	14.2	0.22
	5	557.1	16.4	0.18
	6	578.5	13.1	0.14

На основе полученных данных был разработан алгоритм проведения фазового анализа термогравиметрическим методом, в основе которого положено разделение сложных ДТГ пиков на участки, соответствующие температурам Кюри литий-замещенных ферритов (рис. 14). Затем, происходит расчет площадей этих участков методом численного интегрирования. Температурный диапазон каждой из магнитных фаз определяется исходя из полуширины ДТГ(М) пиков контрольных образцов. Отношение площади участка к общей площади кривой определяет процентное фазовое содержание фазы, с соответствующей температурой Кюри.

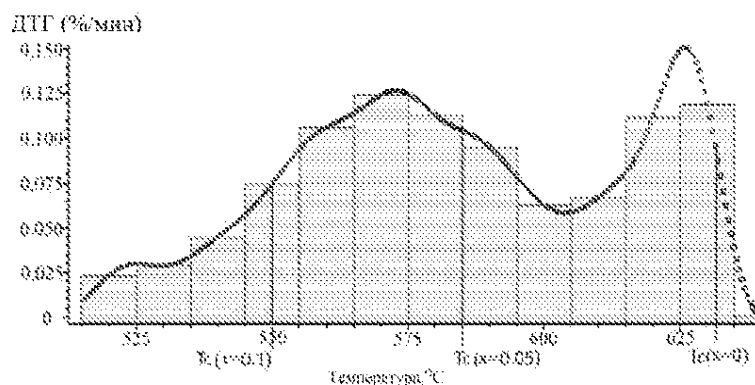


Рисунок 13 – Схематическое изображение разложения пика ДТГ

На основе разработанного алгоритма, была написана программа позволяющая проводить автоматическую обработку термогравиметрических кривых и формировать отчет о количественном фазовом составе исследуемого магнитного материала.

Полученные результаты позволили разработать методику проведения оценки фазового состава терромагнитометрическим методом (рис. 14). Оценка фазового состава начинается с проведения рентгенофазового анализа и выявления немагнитных фаз.

Термогравиметрический анализ проводится в режиме линейного нагрева. На измерительную ячейку термического анализатора навешивается магнитная сборка из постоянных магнитов, расположенных разноименными полюсами и создающих магнитное поле 5 Э. Нагрев осуществляется до температур, выше температуры Кюри магнитных фаз, образование которых возможно в исследуемом материале.

Затем, полученные термогравиметрические кривые анализируются в программе, в которой

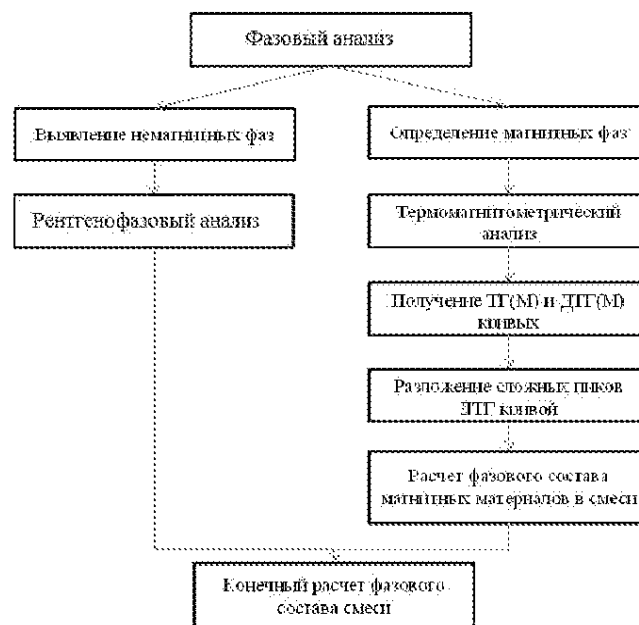


Рисунок 14 – Схема проведения фазового анализа сложных магнитных материалов

происходит расчет и формирование отчета по фазовому составу исследуемого материала. Завершающим этапом является расчет полного фазового состава с включением немагнитных фаз полученных на этапе рентгенофазового анализа.

Результаты, описанные в четвертой главе:

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

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

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

Основные научные результаты и выводы

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

2. С помощью РФА и ТМ анализов показано, что степень гомогенности по фазовому составу синтезированных литий-замещенных ферритов можно существенно повысить, включив операции промежуточных помолов и перемешиваний в технологический цикл синтеза данных ферритов.

3. С помощью ТМ анализа для ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$, осуществлена температурная

идентификация магнитного фазового перехода и построены зависимости температуры Кюри от содержания цинка или титана в ферритах.

4. Показано, что термомагнитометрический анализ в магнитном поле 5 Э позволяет идентифицировать литиевые ферритовые магнитные фазы с содержанием не менее чем 0.25–1 вес.% в композиционных порошковых смесях на основе слабомагнитных Fe_2O_3 или немагнитных Al_2O_3 фаз.

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

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

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

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

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

10. Основные результаты исследований отражены в 7 публикациях в ведущих научных журналах и изданиях, из них 5 статей в международных журналах, индексируемые в базах данных Scopus/Web of Science, 2 статьи в рецензируемых изданиях из списка ВАК, получены 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

11. Результаты диссертационных исследований использованы в учебной и научной деятельности НИ ТПУ (Приложение А), а также внедрены на предприятие в ООО «Научно-внедренческое предприятие «ЭЧТЕХ» (Приложение Б).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

1. **Астафьев А. Л.** Оценка фазового состава литий-замещенных ферритов с помощью терромагнитометрического анализа и математического моделирования / **А.Л. Астафьев**, А. П. Суржиков, Е.Н. Лысенко // Контроль. Диагностика. — 2014. — № 11. — [С. 30-33].

2. **Астафьев А. Л.** Исследование чувствительности терромагнитометрического метода определения магнитных фаз в порошковых системах / **А. Л. Астафьев**, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков // Контроль. Диагностика. — 2018. - №6. — [40-45].

3. **Astafyev A. L.** Development of control method for ferrite phase composition using thermomagnetometric analysis / **A. L. Astafyev**, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, N.A. Neudahina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2014. — Vol. 66: 20th International Conference for Students and Young Scientists: Modern Techniques and Technologies (MTT'2014), Tomsk, Russia, 14-18 April 2014. — [012037, 6 p.].

4. **Astafyev A. L.** Estimation of thermomagnetometry method sensitivity for magnetic phase determination / **A. L. Astafyev**, A. P. Surzhikov, E. N. Lysenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2016. — Vol. 110: Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials (RTEP2015).

5. **Astafyev A. L.** Investigation of the Phase Composition of Lithium-Titanium Ferrites by Thermo-Magnetometric and X-Ray Analysis / **A. L. Astafyev**, E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov // Advanced Materials Research : Scientific Journal. — 2015. — Vol. 1085 : Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2014). — [P. 233-236].

6. **Astafyev A. L.** The study of initial permeability temperature dependences for LiTiZn ferrite ceramics / **A. L. Astafyev**, A. B. Petrova, A. V. Ershov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2018. — Vol. 289: Modern Technologies for Non-Destructive Testing. — [012042, 6 p.].

7. **Astafyev A. L.** Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagnetometric analysis/ **A. L. Astafyev**, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.P. Surzhikov // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2018. – Vol. 4655. – PP 457-461.

8. **Астафьев А. Л.** Исследование фазового состава литий-титановых ферритов с помощью методов термического и РФА анализов / **А. Л. Астафьев**, Е. Н. Лысенко; науч. рук. А. П. Суржиков // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 22-25 апреля 2014 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); под ред. Е. А. Вайтулевич. — Томск: Изд-во ТПУ, 2014. — [С. 283-286].

9. **Астафьев А. Л.** Оценка чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитной фазы / **А. Л. Астафьев**, Е. Н. Лысенко, Р. Н. Гамиров; науч. рук. А. П. Суржиков // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 21-24 апреля 2015 г.; ред. кол. И. А. Курзина; Г. А. Воронова; С. А. Поробова. — Томск: Изд-во ТПУ, 2015. — [С. 920-922].

10. **Астафьев А. Л.** Исследование фазового состава литий-титановых ферритов с помощью методов термического и РФА анализов / **А.Л. Астафьев**, Э. Тойчбай; науч. рук. А. П. Суржиков // Неразрушающий контроль : сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции "Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность", Томск, 23-27 мая 2016 г. в 3 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). — 2016. — Т. 1. — [5 с.].

11. **Астафьев А. Л.** Чувствительность термомагнитометрического анализа магнитной фазы в смеси $\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3$ / **А. Л. Астафьев**, Э. Тойчбай, Е. Н. Лысенко; науч. рук. А. П. Суржиков // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 26-29 апреля 2016 г. в 7 т. / Национальный

исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); под ред. И. А. Курзиной, Г. А. Вороновой. — 2016. — Т. 2: Химия. — [С. 38-40].

12. **Астафьев А. Л.** Применение ТГ(М) метода в исследованиях магнитных композитов / **А. Л. Астафьев**, Е. Н. Лысенко; науч. рук. А. П. Суржиков // Инновации в неразрушающем контроле (SibTest 2017): сборник тезисов IV международной конференции, Новосибирск, 27-30 июня 2017 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); под ред. А. В. Юрченко. — Томск: Изд-во ТПУ, 2017. — [С. 62-64].

13. Программа Формирование отчета по фазовому составу ферритов: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015619322// **А.Л. Астафьев**, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев; заявл. 06.06.2015; опубл. 31.08.2015.

14. Программа Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016617641// **А.Л. Астафьев**, И.П. Васильев; заявл. 17.09.2016; опубл. 12.06.2016.

15. Программа Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016617642// **А.Л. Астафьев**, И.П. Васильев; заявл. 06.06.2015; опубл. 31.08.2015.