

На правах рукописи

ЛЫСЕНКО ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА



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

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук



*В печать
Уч. секретарь
16.03.1971*

Томск – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Научный консультант:

Суржиков Анатолий Петрович

доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации

Официальные оппоненты:

Костишин Владимир Григорьевич

доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС» (г.
Москва), заведующий кафедрой технологии
материалов электроники

Бурдовицин Виктор Алексеевич

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Томский государственный
университет систем управления и
радиоэлектроники» (г. Томск), профессор кафедры
физики, ведущий научный сотрудник лаборатории
плазменной электроники кафедры физики

Клопотов Анатолий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Томский государственный
архитектурно-строительный университет»
(г. Томск), профессор кафедры прикладной
механики и материаловедения

Защита диссертации состоится «20» декабря 2019 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru

Автореферат разослан «10» октября 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.03

доктор технических наук



С.А. Гынгазов

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

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

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

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

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

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

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

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

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

Степень разработанности темы

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

Механическая активация (МА) ферритовых порошков с целью интенсификации в них физико-химических процессов рассмотрена зарубежными и российскими учеными, среди которых, в первую очередь, следует выделить группу

ученых Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, выполнивших системные исследования в этом направлении. Однако в литературе не обнаружено данных по исследованию влияния обработки ЛЗФ в высокоэнергетических планетарных мельницах с энергонапряженностью 20g и более.

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

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

Цель работы

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

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

- Разработка метода контроля фазовой гомогенности ЛЗФ, основанного на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри при термогравиметрических измерениях в магнитном поле.
- Установление закономерностей изменения структурных и реакционных свойств исходных реагентов при механической активации в планетарной мельнице в зависимости от энергонапряженности и длительности обработки, а также оптимальных режимов механической активации, обеспечивающих реализацию процесса получения ферритов литиевой группы.
- Определение кинетических параметров и природы твердофазных взаимодействий в порошковых смесях $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ и их компактов в зависимости от условий механической обработки.
- Исследование кинетических и температурных закономерностей твердофазных взаимодействий и формирования ферритовых фаз $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ в смесях исходных реагентов соответственно $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ при синтезе ферритов по традиционной керамической технологии, а также в условиях обжига

высокоэнергетическим пучком электронов импульсного или непрерывного действия. Проведение сравнительного анализа результатов.

- Исследование структурных, магнитных и электрических характеристик литиевой ферритовой керамики составов $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$, полученной в условиях термического и радиационно-термического обжига ферритовых порошков в зависимости от условий механической обработки.

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

Объекты исследования

Литиевые LiFeO_2 , $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, литий-цинковые $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, литий-титановые $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x_{\text{Zn,Ti}}=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$) и литий-титан-цинковые $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ ферриты со шпинельной структурой.

Предмет исследования

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

Научная новизна

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

2. Увеличение плотности компактов смесей порошковых реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ изменяет характер взаимодействия компонентов смеси, смещая температуру полного разложения Li_2CO_3 в область температур ниже температуры его плавления. Это способствует увеличению выхода ферритовой фазы.

3. Механическая обработка в планетарной мельнице смесей исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ приводит к увеличению их удельной поверхности с $8 \text{ м}^2/\text{г}$ до $26 \text{ м}^2/\text{г}$ и величины микродеформаций, а также образованию агломератов с большой поверхностью контакта между частицами реагентов. В результате повышается реакционная активность порошковых смесей, что проявляется в снижении температуры твердофазного взаимодействия между реагентами на $(100\text{--}200)^\circ\text{C}$ и в уменьшении температуры начала усадки с 750°C до 400°C при спекании компактов из этих порошков. Это позволяет объединить технологические этапы синтеза и спекания в один этап получения ферритовой керамики, заключающийся в нагреве пучком высокоэнергетических электронов сразу до температуры спекания компактированных образцов, изготовленных из механоактивированных реагентов.

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

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

6. Реакция твердофазного взаимодействия в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ характеризуется как двухэтапный диффузионно-контролируемый процесс, удовлетворительно описываемый на первом и втором этапах соответственно моделями Яндера и Гинстлинга-Броунштейна со значениями энергии активации (245–292) кДж/моль и (304–715) кДж/моль (в зависимости от состава и плотности ферритовой системы) для немеханоактивированных порошков и моделью Гинстлинга-Броунштейна со значениями энергии активации (33–70) кДж/моль и (117–298) кДж/моль для механоактивированных порошковых смесей.

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

8. Установлен синергетический эффект ускорения процессов получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков литиевой группы с намагниченностью (50–80) Гс·см³/г при комплексном использовании двух видов воздействий – механической активации исходных реагентов и последующего обжига в пучке электронов. При этом высокоскоростная стадия образования ферритов практически полностью сдвигается на неизотермический участок нагрева.

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

Теоретическая значимость работы

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

Практическая значимость работы

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

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

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

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

Методология диссертационного исследования

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

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

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

В работе были использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая и растровая электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; лазерная дифракция, анализ удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера; гидростатическое взвешивание, термогравиметрия (в том числе в магнитном поле) и дифференциально-сканирующей калориметрия, кинетический анализ процессов получения ферритов; электрометрия; магнитометрия.

Научные положения, выносимые на защиту

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

2. Повышение удельной поверхности с $8 \text{ м}^2/\text{г}$ до $26 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотности с 1.5 г/см^3 до 3.5 г/см^3 смесей исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ при увеличении длительности их механической обработки в планетарной мельнице до 60 минут, приводящие к повышению реакционной активности порошковых смесей, проявляющаяся в снижении температуры твердофазного взаимодействия между реагентами на $(100\text{--}150)^\circ\text{C}$ при использовании режима активации 20g и на $(200\text{--}250)^\circ\text{C}$ при 60g, а также в увеличении скорости образования ферритовых фаз. Сохранение высокой реакционной активности порошковых реагентов в течение не менее двух лет.

3. Уменьшение в (2–4) раза эффективной энергии активации процесса твердофазного взаимодействия между реагентами порошковых смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ при их механической активации, а так же описание эффекта диффузионной моделью Гинстлинга-Броунштейна.

4. Уменьшение кинетических параметров процесса накопления шпинельных фаз при обжиге порошковых смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ в поле импульсного пучка высокоэнергетических электронов с энергией 2.4 МэВ в интервале температур $(600\text{--}750)^\circ\text{C}$ и, как следствие, увеличение скорости образования гомогенных по фазовому составу ферритов.

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

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

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

Личный вклад автора

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

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

Апробация результатов работы

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

Публикации

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

Структура и объем диссертации

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

Содержание работы

Во введении описаны актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлена цель работы и сформулированы задачи исследований, представлены методология исследований, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

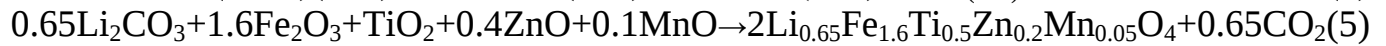
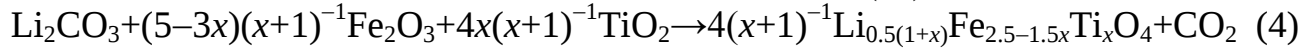
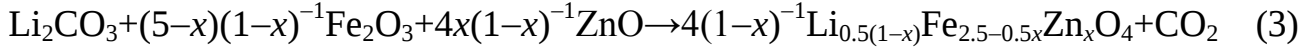
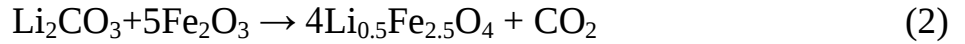
В первой главе на основе литературных данных приведен обзор о достижениях в области изучения структурных и электромагнитных свойств феррошпинелей, включая ферриты литиевой группы с различным замещением по литию. Рассмотрены основные методы получения ферритов и сформулированы их недостатки. Приведены технологическая схема керамического способа получения ферритов и экспериментальные данные по режимам получения литиевых ферритов с помощью данного метода. Показано, что основным недостатком данного метода является многооперационность и длительность процесса получения ферритов. Рассмотрен метод механической обработки материалов в шаровых мельницах. Показано, что имеющиеся результаты по получению ферритов с применением данного метода основаны на использовании низкоэнергетических режимов механической обработки (невысокая скорость вращения барабанов (100–450) об/мин) и, как следствие, длительного воздействия (от 5 до 190 часов) с целью активации ферритовых порошков. В литературе встречается очень ограниченное количество публикаций по получению ферритов с применением современных модификаций активаторов, которые характеризуются более высокими скоростями до 2500 об/мин.

Приведен обзор о достижениях в области изучения влияния радиационно-термических воздействий на протекание твердофазных взаимодействий в материалах и приведены предложенные механизмы, приводящие к ускорению массопереноса при нагреве электронными пучками. Показано, что влияние двух видов воздействий – механической активации и нагрева в пучке электронов в области получения ферритов ранее не рассматривалось.

Рассмотрены существующие кинетические модели твердофазных взаимодействий и приведены литературные данные по твердофазным превращениям в литиевых ферритах. В конце главы на основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов использования, экспериментального оборудования и методов исследования.

Для получения литиевого (Li), литий-цинкового (LiZn), литий-титанового (LiTi) и литий-титан-цинкового (LiTiZn) ферритов использовались исходные реагенты: карбонат лития Li_2CO_3 (марки ХЧ), оксид железа Fe_2O_3 (марки ЧДА), оксид цинка ZnO (марки ЧДА), оксид титана TiO_2 (ХЧ) и оксид марганца MnO (ХЧ). Соотношения исходных компонентов в реакционных смесях рассчитывались в соответствии с уравнениями исследуемых реакций:



В зависимости от задачи исследования механическая обработка порошков проводилась с использованием разных планетарных мельниц. Основные исследования по синтезу ферритов проведены с использованием МА в сухом виде с применением активатора АГО-2С (ООО «Новиц») с гарнитурой (стаканы и шары) из стали. Соотношение веса обрабатываемого порошка и веса шаров составляло 1:10. Частота вращения барабанов составляла 1290 и 2220 об/мин, что соответствует фактору энергонапряженности мельницы g20 и g60, и центробежному ускорению, развиваемому мелющими шарами 300 и 1000 м/с², соответственно (аббревиатура образцов МА1 и МА2). Часть экспериментов по механической обработке синтезированных ферритовых порошков осуществлялась с применением мельниц SPEX 8000М (гарнитура из карбида вольфрама) и Fritsch Pulverisette 7 (гарнитуры из стали и диоксида циркония) с использованием скорости вращения барабана 1100 об/мин. Помол производился без добавления (сухой помол) и с добавлением

Перед синтезом и/или спеканием часть образцов была спрессована в форме таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм с помощью одностороннего холодного прессования на гидравлическом прессе ПГр 10 под давлением (33–200) МПа.

Для выявления радиационных эффектов в данной работе были проведены исследования свойств образцов, полученных как при традиционном термическом обжиге, так и при обжиге в условиях НПВЭ при одинаковых температурно-временных режимах. Термический отжиг проводился в лабораторной печи МПЛ-6 «ХимЛаб» с программируемым терморегулятором «ВАРТА». Температура образцов контролировалась при помощи платина-платинородиевой термопары.

Обжиг ферритовых образцов в условиях НПВЭ проводился на базе Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) на ускорителях двух типов: ЭЛВ-6 (непрерывный пучок электронов) и ИЛУ-6 (импульсный пучок электронов). Энергия электронов на ИЛУ-6 – 2.4 МэВ, на ЭЛВ-6 – 1.4 МэВ. Режим термообработки регулировался частотой повторения импульсов электронного пучка в ИЛУ-6 и током пучка в ЭЛВ-6, что позволяло обеспечить скорость разогрева образцов 130 °С/мин и температуру обжига (600–1100) °С. Для обеспечения более равномерного распределения температуры в образцах при обжигах в условиях НПВЭ использовалась специальная теплоизолирующая ячейка, изготовленная из

нержавеющей стали с внутренними стенками из легковесного шамотного кирпича. Температура контролировалась платина - платинородиевой термопарой, спай которой располагался в контрольном образце, расположенном в непосредственной близости с исследуемыми образцами. Для корректного измерения температуры образцов в условиях НПВЭ были предложены запатентованные нами два метода, основанные на заземлении измерительного спая термопары и заземлении свободных концов термопары через постоянные резисторы с целью подавления наводок, создаваемых инжектируемым зарядом. Для измерения максимальной температуры образцов во время их НПВЭ с целью предотвращения ситуации их перегрева был предложен способ, основанный на введении измерительного спая термопары вглубь образца на расстоянии 0.3 от экстраполированного пробега электронов от облучаемой поверхности. Массовая толщина образцов менее экстраполированного пробега электронов.

Фазовый анализ образцов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA (Швейцария). Измерения дифрактограмм осуществлялись на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в диапазоне $2\theta=(10-140)^\circ$ при скорости сканирования $0.02^\circ/\text{с}$. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.5. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

В результате подгонки экспериментальной и расчетной дифрактограмм с помощью анализа Ритвельда определялись концентрации присутствующих в образце фаз и параметры их кристаллических решеток. Затем, с помощью полученных зависимостей параметров решетки ЛЗФ от значения x , было скорректировано содержание цинка или титана в заложенных $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ шпинельных фазах. Скорректированные значения x фактически являются средневзвешенными величинами, которые характеризуют распределение шпинельных фаз в синтезированных смесях.

С помощью анализа дифрактограмм для контрольных образцов литиевого и ЛЗФ установлено, что незамещенный литиевый феррит содержит упорядоченную шпинельную фазу $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, при которой три иона Fe^{+3} и один ион Li^+ располагаются в октаэдрических положениях вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. Наличие упорядоченной фазы было идентифицировано по отражениям при $2\theta \approx 15^\circ, 23^\circ$ и 26° .

Средний размер частиц ферритовых порошков оценивался по значениям их удельной поверхности, измеренными по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием анализатора «Сорбтометр М» (ЗАО «Катакон») и по гранулометрическому составу, определенному методом лазерной дифракции с использованием анализатора Shimadzu SALD-7101. Микроструктура образцов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM-3000 и с помощью растрового электронного микроскопа Phillips 515. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме были проведены исследования нанорельефа поверхности ферритовых образцов с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47. Исследование экспериментальной

плотности и пористости проводилось на образцах ферритовой керамики методом гидростатического взвешивания с использованием весов Shimadzu AUW220D.

Исследования электромагнитных свойств исследуемых образцов включали измерения электрической проводимости двухконтактным методом, намагниченности насыщения и поля магнитной анизотропии с помощью магнитометра Н-04, магнитной проницаемости на тороидальных образцах с помощью прецизионного измерителя LCR типа Agilent E4980A.

Термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) измерения осуществлялись с помощью термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter с использованием корундовых тиглей из Al_2O_3 высокой плотности. Качественный анализ выделяющихся из образцов летучих компонентов проводился на квадрупольном масс-спектрометре Netzsch QMS 403C Aëlos, который сопряжен с термическим анализатором. Обработка полученных данных проводилась с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus Analysis.

Для кинетического анализа термических данных использовали программное обеспечение для расчета кинетических параметров Netzsch Thermokinetics. При исследовании с помощью термогравиметрических измерений реакций, сопровождающихся изменением веса, использовалось кинетическое уравнение скорости превращения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha), \quad (6)$$

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

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}, \quad (7)$$

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

На начальном этапе использовался изоконверсионный кинетический метод Фридмана (модель-независимый метод) предварительной оценки параметров сложных реакций, в основе которого лежит уравнение:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha), \quad (8)$$

в котором $f(\alpha)=1-\alpha$ (реакция первого порядка). Предэкспоненциальный множитель вычисляется как среднее значение по всем динамическим скоростям нагрева.

Таким образом, полное разделение переменных в уравнении (6) и аналитическое решение дифференциального уравнения является возможным только для одностадийных реакций. Для сложных многостадийных процессов решение уравнения (6) приводит к системе дифференциальных уравнений. Каждая стадия наблюдаемого процесса может быть описана одним из следующих типов реакции, которые приведены в таблице 1.

Если качество приближения экспериментальных данных не соответствовало выбранной модели, то модель усложнялась введением различных комбинаций

многостадийных процессов. Расчет проводился методом многовариантной нелинейной регрессии, который является ядром программного обеспечения Netzsch Thermokinetics. В ее основе лежит метод Рунге-Кутты пятой степени с использованием встроенной формулы Принса-Дорманда для автоматической оптимизации.

Таблица 1 – Типы реакций и соответствующие им уравнения

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

Для оценки температуры Кюри (T_C) исследуемых образцов использовался метод термоманометрического (ТМ) анализа, который представляет собой ТГ измерения в магнитном поле. Для этого два постоянных магнита, создающие внутри измерительной ячейки магнитное поле ~ 5 Э, были закреплены с внешней стороны печи термического анализатора STA. ТМ измерения осуществлялись в режиме нагрева с максимально возможной для данного прибора скоростью 50 °С/мин.

При нагреве ферритового образца в магнитном поле на кривой ТГ наблюдается аппаратное изменение веса ($\Delta H_{ТГ}$) (увеличение или уменьшение веса в зависимости от направления градиента магнитного поля) в области магнитофазового перехода, определяющего температуру перехода от магнитного к парамагнитному состоянию материала. Таким образом, можно определить температуру Кюри образца с достаточно высокой точностью с помощью производной кривой ТГ (ДТГ), как показано на рис.1. Данные измерения проводятся, когда в ферритовом образце не происходят какие либо изменения его массы, связанные с изменением его химического состава.

На рисунке 2 показаны результаты ТМ анализа для Li феррита, в соответствии с которыми определена его T_C , равная 632 °С. Кривая ДСК в этой области температур показывает слабый эндотермический пик, обусловленный магнитокалорическим эффектом. Пик ДСК, наблюдаемый при 757 °С, соответствует фазовому переходу упорядоченной фазы (α -Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄) в неупорядоченную (β -Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄). Данный вывод подтверждается обратимым характером этого перехода, когда при охлаждении образца наблюдается обратный экзотермический ДСК пик. Величина энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ перехода характеризует степень упорядочения структуры литиевой шпинели. Полученное значение площади пика ДСК 12 Дж/г удовлетворительно согласуется с литературными данными для Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, поэтому данное значение можно принять в качестве меры количества упорядоченной α фазы Li феррита в исследуемых образцах.

ТМ анализ был проведен для контрольных образцов ЛЗФ, изготовленных по керамической технологии при использовании режимов, описанных в 3 главе. Кривые ДТГ(М) для LiZn и LiTi ферритов с различным замещением показаны на рисунке 3. По мере увеличения содержания цинка или титана интенсивности пиков ДТГ(М) понижаются, а положения максимумов смещаются в область более низких температур. Известно, ионы титана и цинка в замещенной литиевой феррошпинели занимают соответственно октаэдрические и тетраэдрические позиции в катионной подрешетке. Поэтому наблюдаемые изменения являются результатом диамагнитного замещения катионов железа, ослабляющим косвенное обменное взаимодействие между магнитными катионами. По положению максимумов каждой кривой ДТГ(М) определены температуры Кюри для ЛЗФ (рис. 4).

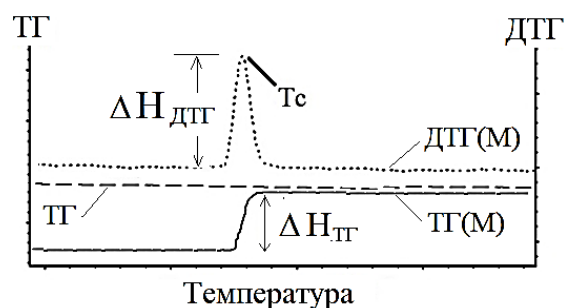


Рисунок 1 – Типичные ТГ/ДТГ кривые для магнитного образца в магнитном поле (ТГ(М) и ДТГ(М) кривые) и без магнитного поля (ТГ кривая)

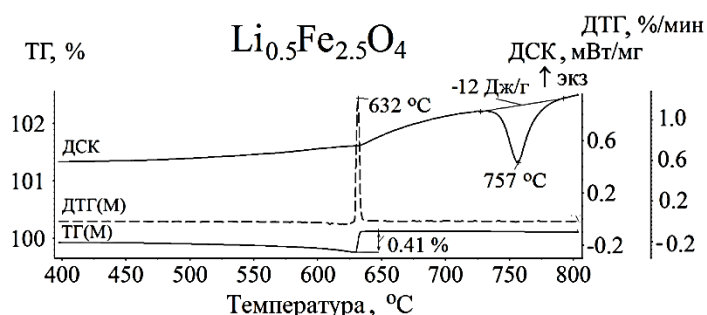


Рисунок 2 – ДСК и ТМ анализ для Li феррита

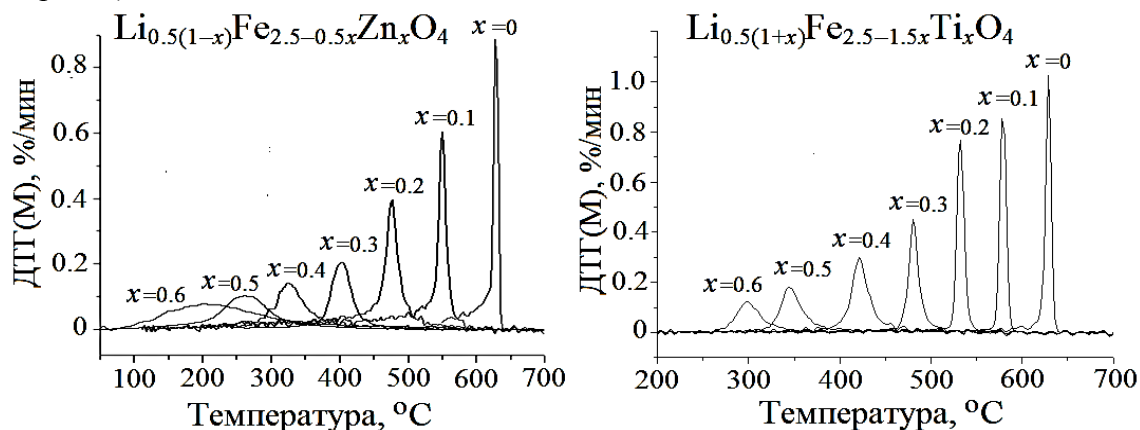


Рисунок 3 – ДТГ(М) кривые для литий-цинковых и литий-титановых ферритов

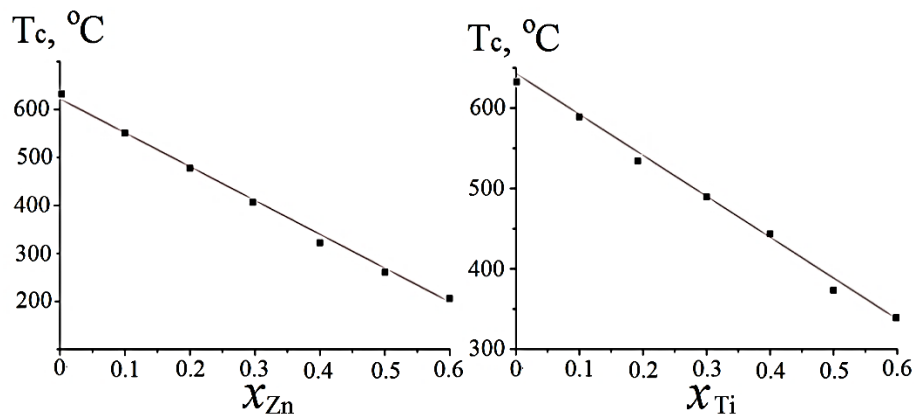


Рисунок 4 – Зависимость температуры Кюри от содержания цинка и титана в ферритах

Введение цинка и титана в чистый литиевый феррит приводит к изменению намагниченности насыщения (σ_s). Поэтому при ТМ измерениях на кривых ТГ наблюдается разная величина весового скачка в зависимости от намагниченности образцов. На рисунке 5 показано, что с увеличением σ_s прирост $\Delta H_{ТГ}$ увеличивается линейно. Используя полученные результаты по $\Delta H_{ТГ}$ для каждого феррита, были построены калибровочные кривые, показанные на рисунке 6, которые могут служить для количественной оценки концентрации ферритовой фазы в образце.

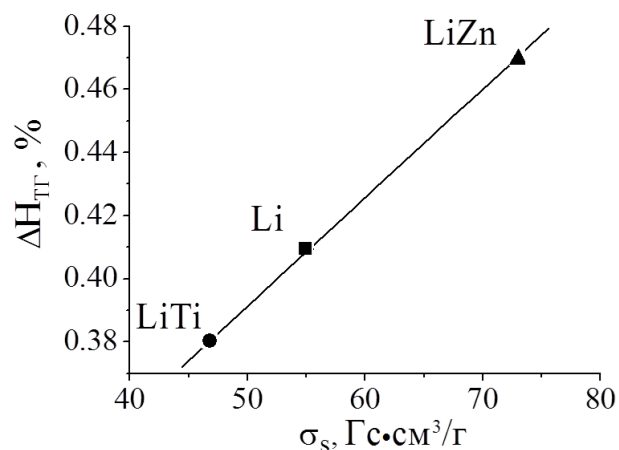


Рисунок 5 – Зависимость высоты аппаратного изменения веса при ТМ измерениях в поле ~5 Э от намагниченности ферритового образца

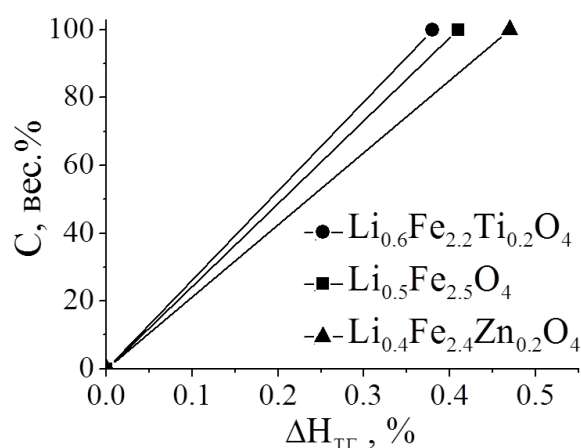


Рисунок 6 – Зависимость концентрации ферритовой фазы от высоты аппаратного изменения веса измерениях в поле ~5 Э

При рентгенофазовом анализе ферритовых образцов неомогенного фазового состава возникают трудности при расшифровке рентгенограмм, так как при наличии в одном образце нескольких промежуточных шпинельных фаз, имеющих одинаковый тип и близкое значение параметра решетки, при снятии рентгенограмм с литий-замещенных ферритов отражения от плоскостей таких фаз могут сливаться в единые рефлексы, которые корректно разложить практически невозможно.

Например, для феррита $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ параметры решетки при $x=0$ и $x=0.6$ соответственно равны 8.330 Å и 8.348 Å. При таких же значениях x положения пиков ДТГ(М) равны 630°C и 300°C. Таким образом, относительное изменение параметра решетки составило ~0.2 %, тогда как относительное смещение температурного положения пика ДТГ(М) равно 52 %.

Нами был разработан метод контроля фазовой гомогенности ЛЗФ, основанный на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри при ТМ измерениях. Применение данного метода рассматривалось на примере LiZn и LiTi ферритов, полученных при термическом синтезе при 800 °C в течение 480 минут без (Образцы А) и с включением операций промежуточного помола и последующего компактирования через каждые 120 минут обжига (Образцы Б) с целью получения образцов с разной степенью гомогенности по фазовому составу. Более подробные результаты исследования процессов синтеза данных образцов приводятся в главе 3.

Результаты РФА анализа, представленные в таблице 2 для LiTi феррита, показали, что все наблюдаемые рефлексы для образцов А и Б принадлежат шпинельным фазам. По наличию сверхструктурных рефлексов РФА анализ может

достаточно хорошо просчитать наличие литиевого феррита, что отчетливо видно для образцов *А*. Для образцов *Б* анализ определил одну фазу, соответствующую заданному составу. Результаты ТМ измерений этих образцов, представленные на рисунке 7, показали наличие сложных пиков ДТГ(М) практически для всех образцов, что говорит о наличии в них нескольких магнитных фаз. Разделив эти сложные пики на составляющие с помощью программного обеспечения Netzsch Peak Separation, позволяющего проводить анализ сложных пиков, можно оценить количество присутствующих магнитных фаз с определенной температурой Кюри для каждого образца путем сравнения положения пиков с контрольными образцами. Результаты такого анализа представлены также в таблице 2.

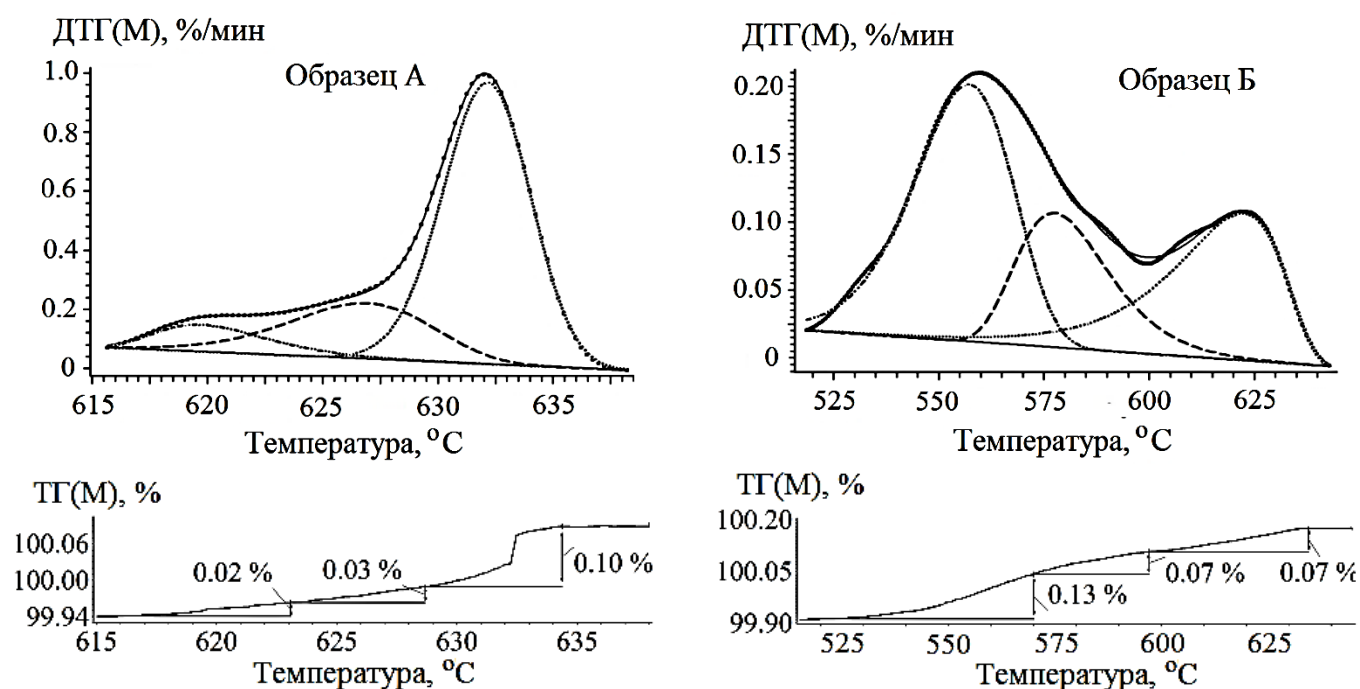


Рисунок 7 – ТГ(М) и ДТГ(М) кривые для LiTi феррита с различной фазовой гомогенностью: сплошные линии – экспериментальные кривые, пунктирные – результат разложения

Таблица 2 – Результаты анализа фазового состава LiTi феррита с различной фазовой гомогенностью

РФА анализ			ТМ анализ				
Тип образца	Фазы	Концентрация фазы, вес. %	Тип образца	№ пика	Позиция пика, °С	(ΔH _{ТГ}), %	X _{Ti}
А	Li _{0.525} Fe _{2.425} Ti _{0.05} O ₄	14	А	1	620	0.02	0.02
	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	86		2	627	0.03	0.01
				3	632	0.10	0
Б	Li _{0.6} Fe _{2.2} Ti _{0.2} O ₄	100	Б	1	557	0.13	0.14
				2	577	0.07	0.1
				3	622	0.07	0.02

Результаты ТМ анализа показали, что для образцов *A* и *B* не наблюдается полная гомогенность состава конечного продукта синтеза. Сопоставив полученные значения $\Delta H_{ТГ}$ со значениями контрольных образцов соответствующей фазы, можно

количественно оценить (за вычетом всех немагнитных фаз по РФА) ферритовые фазы в синтезированном образце более корректно по сравнению с РФА.

В конце главы представлены выводы по результатам исследований.

В третьей главе приводятся результаты исследования твердофазных взаимодействий в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ при термическом нагреве, включая исследование микроструктуры исходных порошковых реагентов, поскольку их предыстория играет роль в протекании твердофазных процессов; исследование процессов, протекающих при изотермическом и неизотермическом нагреве смесей реагентов в лабораторной печи; исследование влияния скорости нагрева и степени компактирования смесей на характер твердофазных взаимодействий. С помощью кинетического анализа синтеза литиевых и ЛЗФ рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов.

Значения структурных параметров, полученные для исходных порошков, сведены в таблице 3. Из РФА анализа были определены параметры решетки, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$) исходных порошков. В составе порошка $\alpha\text{--Fe}_2\text{O}_3$ присутствует малое количество γ модификации оксида железа не более 1 вес.%, который добавляется в порошок на стадии его изготовления.

Таблица 3 – Структурные параметры исходных порошков

Состав	Параметр решетки, Å	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$	D_{50} , мкм	$S_{уд}$, м ² /г
$\alpha\text{--Fe}_2\text{O}_3$	$a=b=5.033$; $c=13.753$	89	0.6	12.12	8.72
Li_2CO_3	$a=8.259$; $b=4.974$; $c=6.198$	159	0.3	47.19	1.53
ZnO	$a=b=3.248$; $c=5.207$	81	1.5	3.11	4.96
TiO_2	$a=b=4.594$; $c=2.959$	74	0.4	1.02	7.33

Результаты микроскопического анализа порошков показали схожий результат с результатами лазерной дифракции, в соответствии с которой был определен средний размер частиц (D_{50}) (см. табл. 3). Результаты оценки среднего размера частиц из значений удельной поверхности ($S_{уд}$) показали значительно меньшие размеры частиц порошков по сравнению с вышеуказанными методами. Очевидно, это связано с различной формой частиц, степенью агрегации и пористости частиц порошков, что может давать заниженный результат в оценке размера частиц порошков.

Исследования процессов твердофазного взаимодействия в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ с помощью термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что разложение Li_2CO_3 в режиме линейного нагрева происходит в две стадии, которые отличаются между собой скоростями потери веса и энтальпиями происходящих при этом тепловых процессов. Первая стадия, протекающая в интервале температур $\sim (450\text{--}700)^\circ\text{C}$, характеризуется относительно небольшой скоростью потери массы и широким эндотермическим пиком ДСК (рис. 8а). Данная стадия связана с

диффузионным катионным обменом между частицами порошковых реагентов, сопровождающийся выделением CO_2

На примере образования литиевого феррита из реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (5:1) показано, что данный широкий пик ДСК можно разложить на три элементарных пика с энтальпиями, зависящими от скорости нагрева. Предполагается, что первый более низкотемпературный пик соответствует первоначальному образованию фазы литиевого феррита LiFeO_2 , увеличение концентрации которой подтвердилось РФА данными. Энтальпии последующих двух пиков, по-видимому, относятся к сложному параллельному процессу образования фазы литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ через взаимодействие оксида железа с карбонатом лития и оксидом железа с LiFeO_2 .

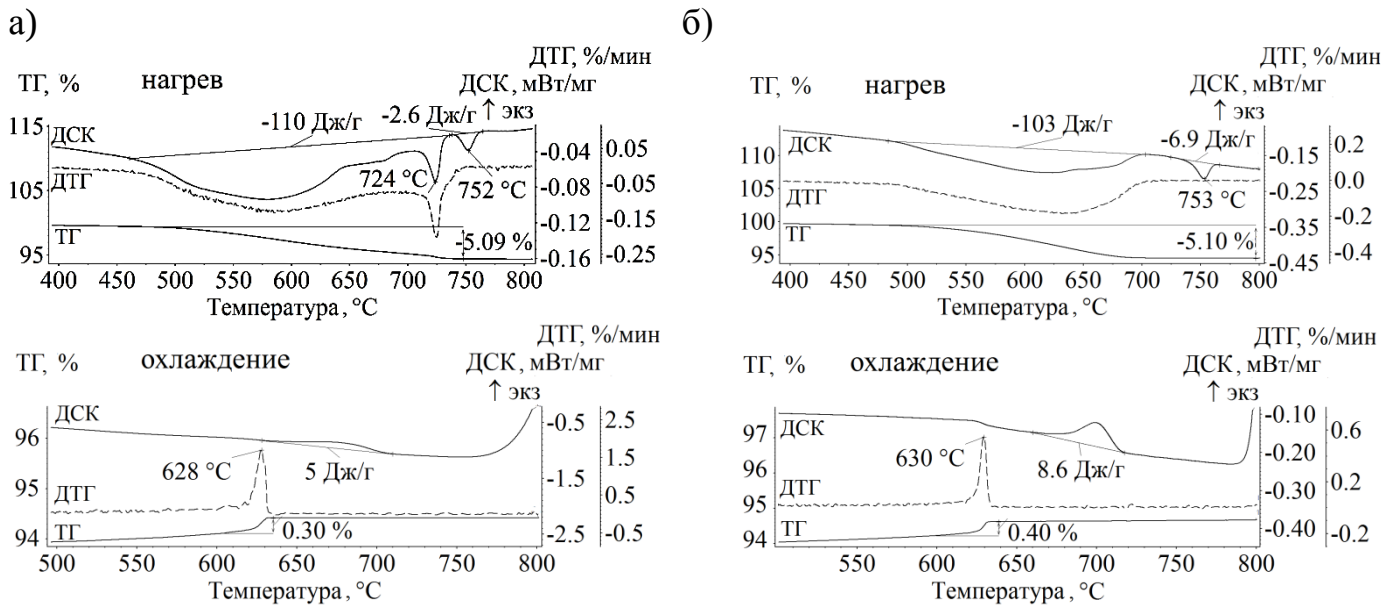


Рисунок 8 – ТГ/ДСК анализ смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (5:1) с плотностью 1.5 (а) и 2.62 (б) г/см³ при нагреве и ТМ анализ при охлаждении

Вторая стадия протекания реакции реализуется в интервале температур (700–735) °С, для которой характерна высокая скорость изменения массы из-за выделения CO_2 . На этой стадии реализуется диффузионное взаимодействие между расплавом карбоната лития (температура плавления $\text{Li}_2\text{CO}_3 \sim 720$ °С) и твердой фазой оксида железа. Стимулируемое капиллярными силами растекание пленки расплава приводит к покрытию значительного массива частиц оксида железа, скорость реакции возрастает не столько по причине температурного роста коэффициентов диффузии, сколько за счет увеличения фронта реакции. К концу реакции общая потеря массы для всех ферритовых составов соответствовала расчетному значению потери вследствие выделения CO_2 при полном разложении Li_2CO_3 по химической реакции.

Для тройных систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ зависимости ТГ/ДСК при неизотермическом нагреве качественно подобны зависимостям бинарной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. Наблюдаемые количественные отличия в изменении массы и пиков ДСК обусловлены различной концентрацией Li_2CO_3 и легирующих компонентов в смесях.

Установлено влияние плотности компактирования реакционных смесей и скорости неізотермического нагрева на эффективность взаимодействия в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$. Показано (рис.8б), что компактирование смеси повышает эффективность данного взаимодействия таким образом, что при небольших скоростях нагрева полное разложение карбоната лития происходит уже на первой стадии реакции до температуры его плавления. В этом случае в образцах увеличивается содержание фазы Li феррита, как следует из ТМ анализа на охлаждении и анализа площади пика ДСК при 750 °С.

Кинетический анализ твердофазного взаимодействия в ферритовых смесях заключался в измерении ТГ кривых при различных скоростях нагрева (рис. 9), предварительный анализ ТГ кривых по модели Фридмана, моделирование ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии с получением основных кинетических параметров твердофазного взаимодействия (табл. 4), прогнозирование образования литиевого феррита в изотермических условиях.

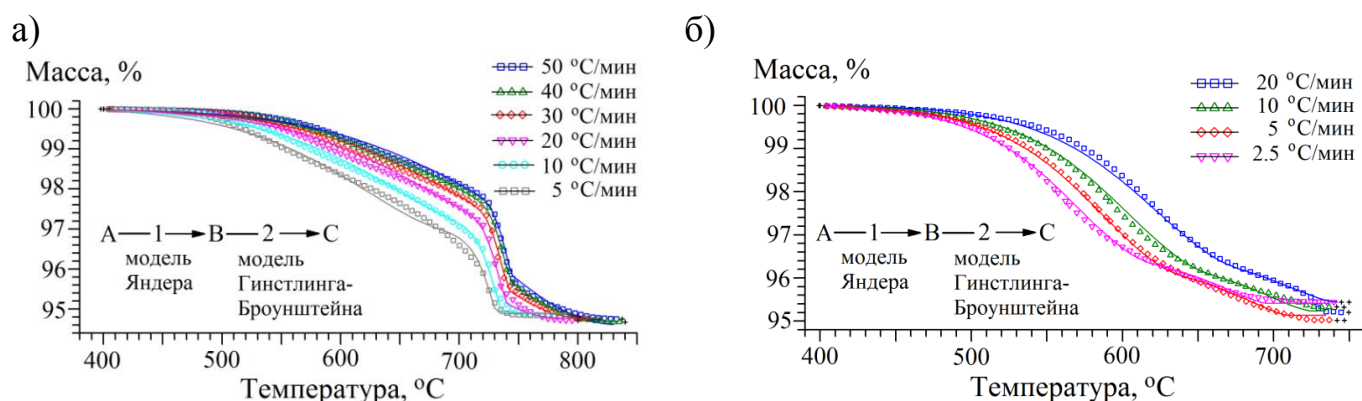


Рисунок 9 – Результаты моделирования ТГ кривых $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (5:1) порошка (а) и компакта (б): символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 4 – Значения основных кинетических параметров твердофазного взаимодействия в смесях реагентов с разной плотностью

Тип образца	$\log(A_1/\text{с}^{-1})$	E_{a1} (кДж/моль)	$\log(A_2/\text{с}^{-1})$	E_{a2} (кДж/моль)	Переход 1→2 стадия (α)
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (1:1)					
компакт	12.8 ± 0.3	271 ± 2.2	12.8 ± 0.9	304 ± 2.4	0.67 ± 0.03
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (5:1)					
порошок	11.7 ± 0.1	245 ± 2.5	34.6 ± 0.3	715 ± 3.7	0.62 ± 0.01
компакт	11.8 ± 0.2	251 ± 5.7	17.3 ± 0.6	380 ± 1.3	0.76 ± 0.01
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$					
компакт	14.3 ± 0.3	292 ± 5.1	18.2 ± 0.8	397 ± 5.9	0.48 ± 0.01
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$					
порошок	14.8 ± 0.2	272 ± 3.3	35.7 ± 0.6	708 ± 4.4	0.69 ± 0.01
компакт	12.5 ± 0.1	258 ± 1.3	17.5 ± 0.2	380 ± 1.3	0.31 ± 0.01

Результаты кинетического анализа синтеза литиевых и ЛЗФ показали, что реакция твердофазного взаимодействия в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ характеризуется как двухэтапный

диффузионно-контролируемый процесс с разными значениями энергии активации на первом и втором этапах. Наилучшее моделирование показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели Яндера, на втором – Гинстлинга-Броунштейна (рис. 9). Значения параметров Аррениуса, полученные с помощью неизотермического анализа и представленные в таблице 4, были использованы для прогнозирования образования ферритов в изотермических условиях с различной температурой изотермической выдержки.

С помощью РФА, ТГ/ДСК и ТМ анализов показано, процесс синтеза литий-замещенных ферритов в условиях изотермических обжигов в интервале температур (800–1000) °С проходит через образование промежуточных шпинельных фаз $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 0.6$. Формирование конечного феррита заданного состава осуществляется в результате диффузионного взаимодействия фаз между собой. При этом показано для всех ферритов, что на начальном этапе происходит интенсивное образование переходной фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. 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. На рисунке 10 приведен сравнительный анализ ДТГ(М) кривых для LiZn и LiTi ферритов, синтезированных при 800 °С без (Образцы А) и с включением операций промежуточного помола и последующего компактирования через каждые 120 минут обжига (Образцы Б). Из анализа следует, что образцы Б в связи с наличием более острого пика ДТГ(М) в области T_C данных образцов характеризуются более высокой степенью фазовой гомогенности по сравнению с образцами А.

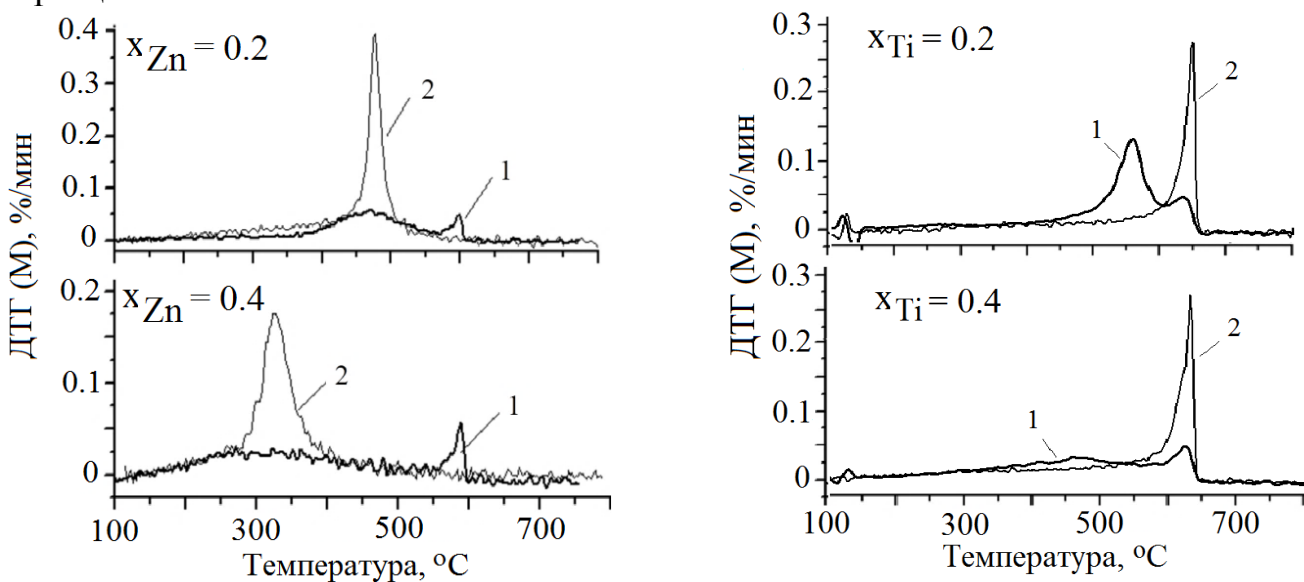


Рисунок 10 – ДТГ(М) зависимости ЛЗФ, синтезированных при 800 °С без (кривые 1) и с включением операций промежуточного помола и последующего компактирования (кривые 2)

Однако, для получения LiZn ферритов достаточно температуры синтеза 800 °С с 12-часовой изотермической выдержкой при этой температуре, в то время как для LiTi ферритов требуется температура синтеза 1000 °С с 12-часовой изотермической выдержкой с обязательным включением промежуточных помолов и перемешиваний

при получении однофазных литий-замещенных ферритов. Полученные таким образом образцы в работе использовались как контрольные.

На рисунке 11 представлены зависимости σ_s от x_{Zn} , x_{Ti} для контрольных образцов. Удельная намагниченность LiZn ферритов увеличивается с увеличением x_{Zn} до ~ 0.3 , затем резко уменьшается. Такое поведение σ_s от концентрации цинка хорошо согласуется с теорией Нееля, согласно которой результирующая намагниченность феррита, представляющая собой разность магнитных моментов октаэдрической (B) и тетраэдрической (A) подрешеток, возрастает за счет диамагнитного замещения ионами цинка тетраэдрических позиций в катионной подрешетке, уменьшающие ее магнитный момент. Но при этом ослабевает отрицательное обменное A - B взаимодействие между катионами подрешеток.

Когда концентрация цинка достигает определенного значения, то интенсивность A - B взаимодействия становится меньше интенсивности отрицательного внутри-подрешеточного B - B взаимодействия, из-за чего происходит частичная разориентация спиновых моментов в B подрешетке и ее магнитный момент начнет понижаться. Соответственно, будет понижаться и суммарный момент магнетика. Зависимость σ_s от x_{Ti} имеет примерно линейный убывающий вид, что так же хорошо согласуется с теорией Нееля. Поскольку ионы титана, в отличие от ионов цинка, занимают октаэдрические узлы катионной подрешетки шпинели, то с их увеличением уменьшается как магнитный момент катионной подрешетки, так и результирующий магнитный момент. В таблице 5 представлены значения поля магнитной анизотропии для LiZn и LiTi ферритов с различным замещением. Показано, что с увеличением x_{Zn} и x_{Ti} значение H_A снижается.

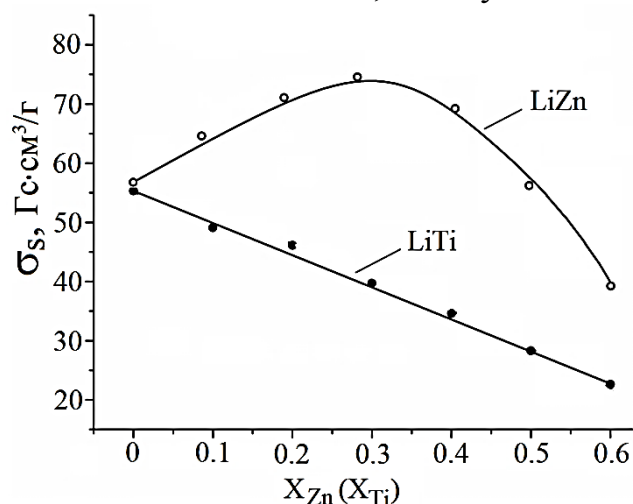


Таблица 5 Эффективное поле магнитной анизотропии литий-замещенных ферритов

x	$H_A, \text{Э}$	
	$\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$
0	570	570
0.2	480	296
0.4	389	270
0.6	290	242

Рисунок 11 – Зависимости удельной намагниченности от x_{Zn} и x_{Ti} в ЛЗФ

В конце главы представлены выводы по результатам исследований.

В четвертой главе рассматривается влияние механической активации смесей исходных реагентов Fe_2O_3 – Li_2CO_3 , Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – ZnO и Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – TiO_2 на структуру и фазообразование литиевых и ЛЗФ. Смесь порошковых реагентов для каждой ферритообразующей системы была разделена на несколько партий с целью исследования условий механического измельчения, включающие время активации и скорость вращения стаканов, на эффективность образования исследуемых ферритов.

На рисунке 12 представлены рентгеновские дифрактограммы для исходных и МА смесей реагентов. Немаркированные рефлексы соответствуют отражениям от разных фаз. В исходных смесях было обнаружено при $2\theta \approx 30.3^\circ$, 43° наличие шпинельной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в количестве 1 вес.%, которая, как уже отмечалось выше, присутствует в оксиде железа. Данные по РФА сведены в табл.6.

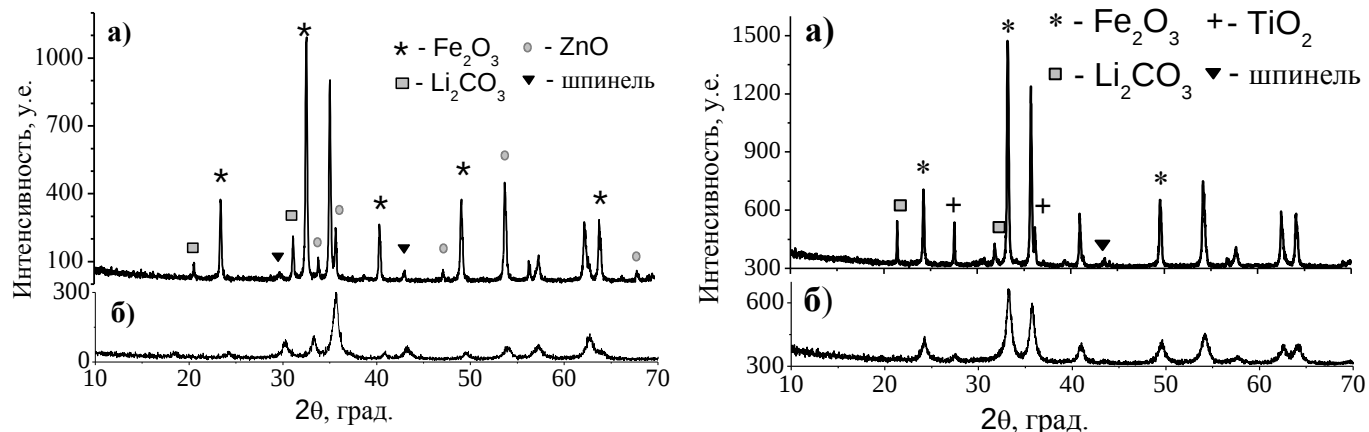


Рисунок 12 – Дифрактограммы смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ до (а) и после (б) механической активации в АГО-2С в течение 60 минут при 2220 об/мин

Таблица 6 – Данные рентгенофазового анализа порошковых смесей

Образец	Состав	Параметр решетки, Å	ОКР, nm	$\Delta d/d \cdot 10^3$	D_{50} , мкм
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ (1:1)					
Исх. смесь	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.035$; $c=13.752$	99	0.6	29.5
	Li ₂ CO ₃	$a=8.384$; $b=4.973$; $c=6.205$	78	0.3	
	шпинель (γ-Fe ₂ O ₃)	$a=b=c=8.346$	42	1.5	
МА	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.037$; $c=13.760$	24	2.4	13.2
	Li ₂ CO ₃	$a=8.388$; $b=4.993$; $c=6.222$	20	5.6	
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ (5:1)					
Исх. смесь	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.036$; $c=13.755$	78	0.6	16.5
	Li ₂ CO ₃	$a=8.368$; $b=4.979$; $c=6.198$	86	0.3	
	шпинель (γ-Fe ₂ O ₃)	$a=b=c=8.346$	42	1.5	
МА	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.038$; $c=13.765$	17	2.4	12.4
	шпинель (Fe ₃ O ₄)	$a=b=c=8.401$	15	2.8	
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ -ZnO					
Исх. смесь	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.033$; $c=13.753$	89	0.8	9.6
	Li ₂ CO ₃	$a=8.259$; $b=4.974$; $c=6.198$	159	0.3	
	ZnO	$a=b=3.248$; $c=5.207$	81	0.2	
	шпинель (γ-Fe ₂ O ₃)	$a=b=c=8.344$	42	1.5	
МА	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.058$; $c=13.783$	21	3	12.8
	ZnO	$a=b=3.350$; $c=5.307$	23	6.8	
	шпинель (Fe ₃ O ₄)	$a=b=c=8.403$	22	2.3	
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ -TiO ₂					
Исх. смесь	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.035$; $c=13.753$	84	0.9	12.8
	Li ₂ CO ₃	$a=8.259$; $b=4.974$; $c=6.198$	159	0.3	
	TiO ₂	$a=b=4.594$; $c=2.959$	74	0.4	
	шпинель (γ-Fe ₂ O ₃)	$a=b=c=8.351$	11	1.5	
МА	Fe ₂ O ₃	$a=b=5.036$; $c=13.757$	21	3.6	7.8
	TiO ₂	$a=b=4.593$; $c=3.009$	22	2.4	
	шпинель (Fe ₃ O ₄)	$a=b=c=8.322$	28	4	

На дифрактограммах для МА смесей наблюдается уменьшение высоты и уширение рефлексов вследствие уменьшения размеров кристаллитов и увеличения величины микродеформаций (см. табл. 6), возникающих в результате одновременного измельчения и активации порошковых реагентов в планетарной мельнице. Согласно полученным результатам для всех реагентов размер кристаллитов интенсивно уменьшается при МА до 30 минут, затем незначительно изменяется при более длительном времени МА. Установлено, что основной фазовый состав всех образцов остается неизменным в течение 5 минут МА. Однако при увеличении времени МА, содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается при неизменном содержании ZnO или TiO_2 для ЛЗФ.

Отмечено, что в МА смесях рефлексы для Li_2CO_3 на дифрактограммах не наблюдаются, по причине сильного уменьшения их интенсивностей из-за экранирования частицами оксида железа. Было также обнаружено, что концентрация шпинельной фазы возрастает с увеличением времени измельчения и, согласно параметру решетки, шпинельная фаза в образцах, измельченных более 15 мин, принадлежит магнетиту Fe_3O_4 . В образцах LiZn и LiTi ферритов после МА в течение 60 минут содержание Fe_3O_4 составило 19.3% и 2.1 % соответственно.

СЭМ изображения микроструктуры смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$, и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ до и после их МА показали качественно схожий результат. Для исходных смесей на изображениях наблюдается присутствие крупных частиц Li_2CO_3 , несмотря на их относительно малую объемную долю. После МА, частицы Li_2CO_3 не наблюдаются, что указывает на очень малый их размер. При этом МА смеси имеют крупные агломераты с более плотной структурой по сравнению с исходными порошками.

Результаты определения размеров частиц исследуемых порошков, полученные методом лазерной дифракции, показали, что МА смеси характеризуются широким распределением частиц по размерам, которые отличаются от исходных смесей увеличением количества частиц более мелкой фракции. Для смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ наблюдалась значительная фракция крупных частиц в диапазоне (50–100) мкм, что указывает на эффект агломерации частиц в данной смеси после МА. Средний размер частиц D_{50} , определенный по результатам лазерной дифракции (см. табл. 6), уменьшается во всех смесях после их механической обработки.

Согласно данным БЭТ (см. рис. 13), удельная поверхность значительно увеличивается в образцах, измельченных более 15 мин, что указывает на сильное уменьшение их среднего размера частиц.

На этом же рисунке представлена зависимость насыпной плотности смеси от времени механической активации ($t_{\text{МА}}$). Видно, что с увеличением $t_{\text{МА}}$ плотность порошка увеличивается до значений $t_{\text{МА}}=30$ мин и далее плотность практически не изменяется до $t_{\text{МА}}=60$ мин. Установлено, что насыпная плотность порошковой смеси после МА превышает значения плотности немеханоактивированных порошков, спрессованных под давлением 200 МПа.

С целью исследования реактивности порошковых реагентов был проведен термический анализ смесей, состоящих из реагентов Fe_2O_3 и Li_2CO_3 , предварительно механоактивированных по-отдельности в планетарной мельнице (см. рис. 14).

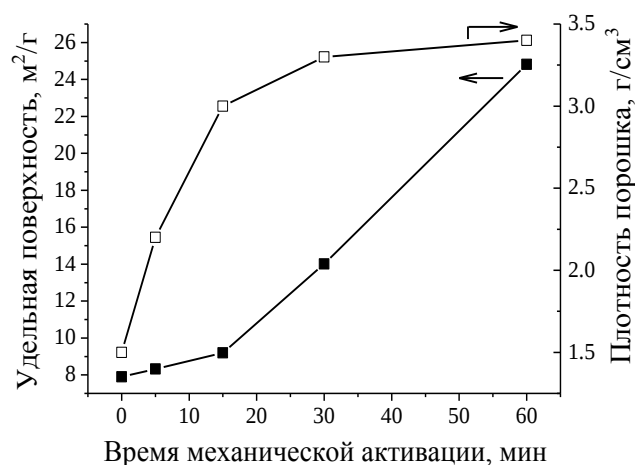


Рисунок 13 – Зависимость удельной поверхности и насыпной плотности смеси реагентов от времени механической активации

Проведение МА оксида железа (рис. 14а) значительно не повлияло на реактивность системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. Также как и для смеси такой же плотности из немеханоактивированных реагентов (см. рис. 8б) реакция протекает в интервале температур (400–730) °С. Однако из-за перекрытия двух процессов – окисления образовавшейся во время МА фазы Fe_3O_4 (приrost веса 0.33 % на ТГ кривой) и твердофазного взаимодействия между реагентами, наблюдаются заниженные значения уменьшения веса вследствие выделения CO_2 (4.49 %) и площади пика ДСК (79 Дж/г). Механическая активация

только Li_2CO_3 (рис. 14б) увеличивает скорость реакции в интервале температур (450–550) °С, что отражается на поведении кривых ТГ/ДСК/ИМС в этой области температур. При этом можно наблюдать небольшое увеличение площади пика ДСК при ~750 °С, что говорит о большей концентрации синтезированного к этой температуре литиевого феррита. ТМ анализ, проведенный при охлаждении образцов, подтвердил данный вывод. Таким образом, отдельная МА порошковых реагентов не привела к значительному сдвигу протекания реакции в область меньших температур. К тому же конечная температура реакции не изменилась и лежит в области (720–730) °С.

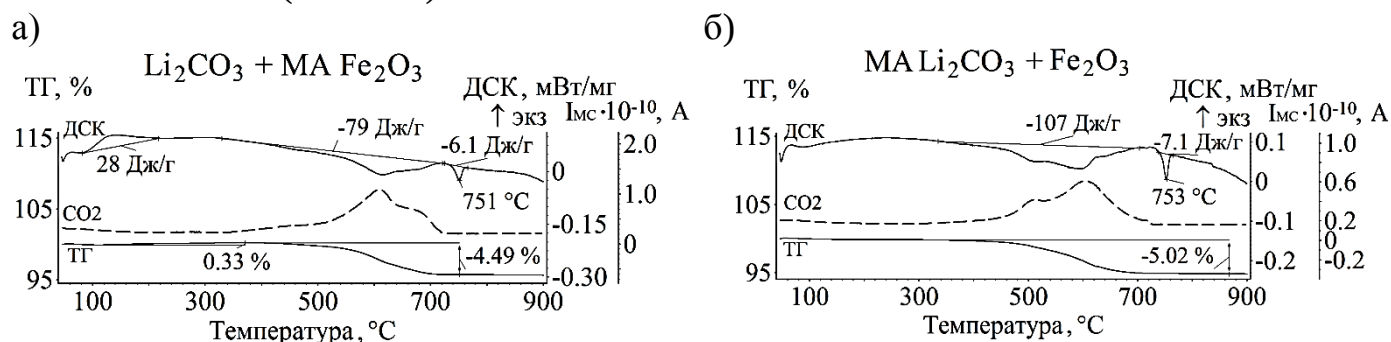


Рисунок 14 – ТГ/ДСК и масс-спектрометрический анализы при нагреве смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (5:1), состоящей из механоактивированного при 60 мин оксида железа (а) и карбоната лития (б)

В данной главе показано для всех ферритовых систем, что при механической обработки всей смеси реагентов при времени МА до 5 мин значительных изменений в протекании реакции не наблюдается. При дальнейшем увеличении времени МА реакция сдвигается в область более низких температур. При достижении $t_{\text{МА}}=60$ мин уменьшение веса на ТГ кривой наблюдается в температурном диапазоне от 100 °С до (550–600) °С. Таким образом, конечная температура реакции (T_p) сдвигается в область меньших температур на (100–200) °С в зависимости от типа ферритовой смеси и энергонапряженности помола. Например, на рисунке 15 показаны результаты термического анализа для смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$. Процесс потери

массы можно разделить на два диапазона: (100–350) °С и (350–600) °С. Показано, что с увеличением времени МА увеличивается потеря массы в первом диапазоне и уменьшается во втором. Такая же закономерность была установлена при увеличении энергонапряженности помола с 20g до 60g, при этом конечная температура реакции (T_p) уменьшается на ~ 50 °С.

Общее изменение веса на ТГ кривой превышает расчетное изменение (3.95 %) вследствие, как показано в данной главе масс-спектрометрическими данными, дополнительного выделения газов в области температур (100–200) °С, адсорбированных из атмосферы активированным порошком. Из-за перекрытия двух эффектов точное значение начальной температуры реакции в МА смесях определить не удалось.

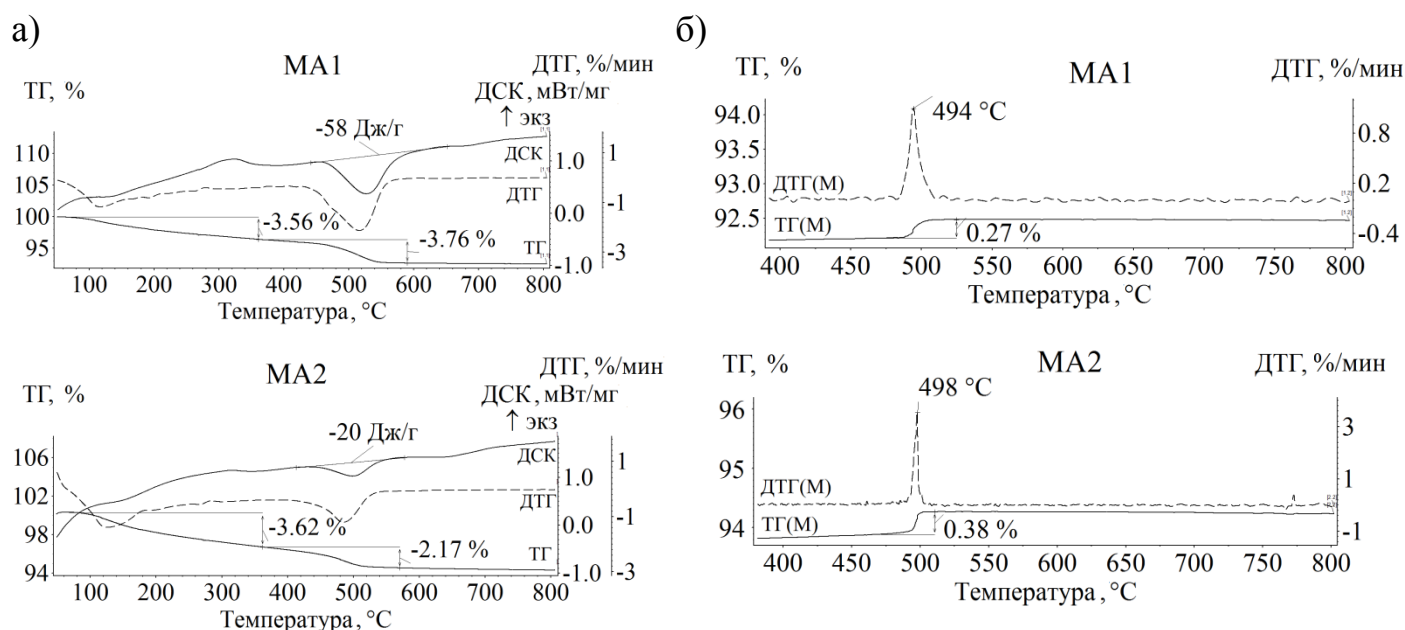


Рисунок 15 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТМ анализ при охлаждении (б) смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ после МА при $t_{\text{МА}}=60$ мин и различном факторе энергонапряженности

На рисунке 16а сведены данные по конечной температуре реакции взаимодействия реагентов с разложением Li_2CO_3 , которая была оценена с помощью анализа ТГ/ДСК. Как видно из данного рисунка, T_p значительно снижается при увеличении времени МА до 15 минут, а затем незначительно изменяется при более продолжительном времени МА. Показано, что МА смеси реагентов при 60g значительно повышает реакционную способность системы и увеличивает выход синтезированной ферритовой фазы, что подтвердилось данными ТМ анализа, представленного на рис. 15б и 17, а также данными ДСК для Li феррита (рис. 16б).

Показано, что T_p зависит не только от режима проведения МА, но и от последующего компактирования образцов. Из сравнения кривых ТГ/ДСК для образцов с различной плотностью можно сделать вывод, что при использовании $t_{\text{МА}}=60$ мин и более, независимо от степени последующего компактирования, реактивность порошков остается высокой, вследствие увеличения насыпной плотности образцов во время МА (см. рис. 13). Таким образом, при использовании

процедуры МА порошковых смесей перед проведением синтеза, можно не только повысить реактивность системы, но и исключить компактирование образцов.

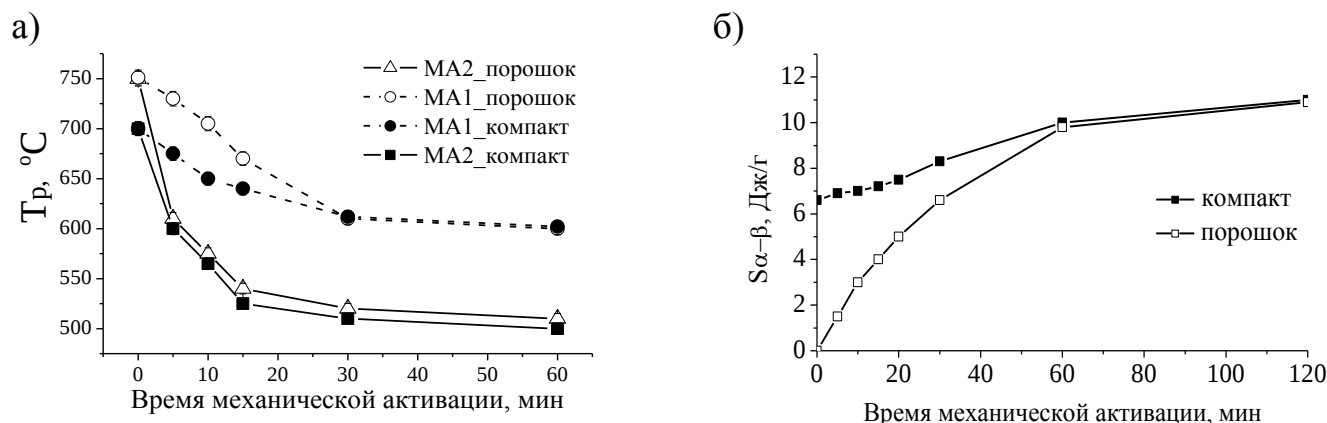


Рисунок 16 – Изменение конечной температуры реакции взаимодействия реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (а) и площади пика $S_{\alpha-\beta}$ (б) в образцах, механически активированных при различном времени

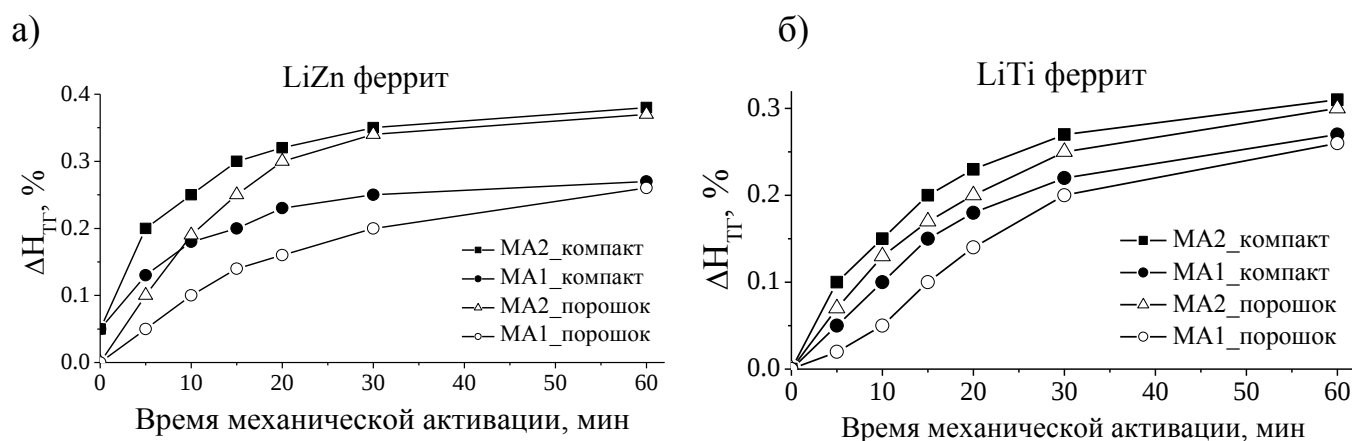


Рисунок 17 – Изменение величины аппаратного веса при ТМ измерениях LiZn (а) и LiTi (б) ферритов, механически активированных при различном времени

Термический анализ ферритовых смесей, период хранения которых после проведения операции МА составил не менее двух лет, показал сохранение эффекта высокой реактивности порошков. Наблюдаемый на кривой ДСК экзотермический пик в диапазоне температур (200–300) °С связан с выделением газов (CO_2 , H_2O), адсорбированных из атмосферы во время хранения образцов.

Результаты кинетического анализа ТГ кривых, полученных с разными скоростями нагрева для МА смесей, показаны на рисунке 18 для Li феррита и сведены в таблице 7 для рассматриваемых в работе ферритов. Наилучший результат моделирования с помощью нелинейной регрессии показало применение двухстадийной реакции с диффузионными моделями Гинстлинга-Броунштейна на обеих стадиях твердофазного взаимодействия.

Согласно полученным результатам, энергии активации, как первого, так и второго этапов имеют значительно более низкие значения по сравнению с немеханоактивированными смесями. Также видно, что переход от одной стадии к другой происходит при меньших значениях α по сравнению с исходными смесями.

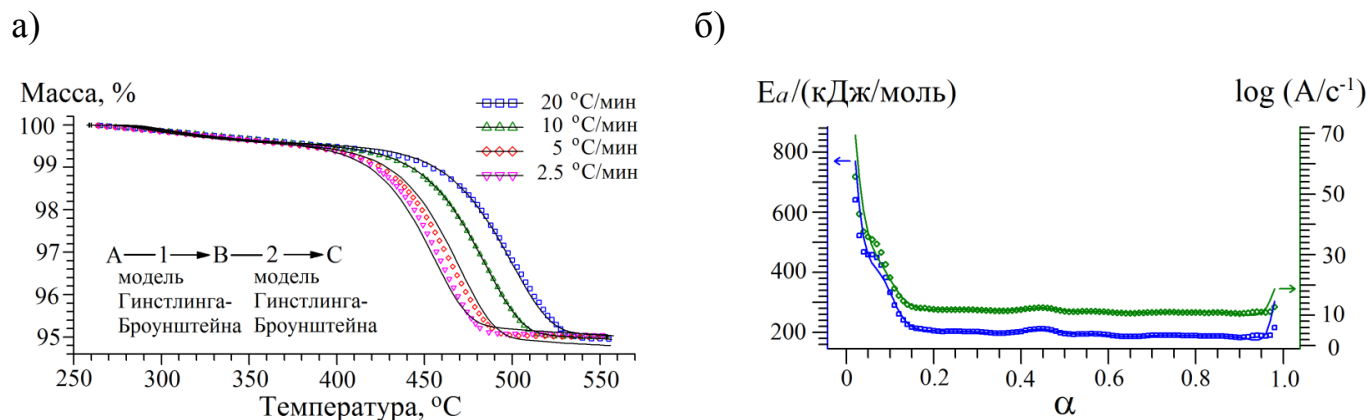


Рисунок 18 – Результаты моделирования ТГ кривых (а), значения предэкспоненциального множителя и энергии активации твердофазного взаимодействия (б), полученные по модели Фридмана для смеси Fe₂O₃-Li₂CO₃ (5:1), механоактивированной в течение 60 мин в режиме МА2: символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 7 – Значения основных кинетических параметров твердофазного взаимодействия в смесях реагентов, механоактивированных в течение 60 мин в режиме МА2

Образец	$\log(A_1/\text{с}^{-1})$	E_{a1} (кДж/моль)	$\log(A_2/\text{с}^{-1})$	E_{a2} (кДж/моль)	Переход 1→2 стадия (α)
Li ₂ CO ₃ -Fe ₂ O ₃ (1:1)	1.3±0.1	33±0.9	8.8±0.6	183±8.7	0.15±0.01
Li ₂ CO ₃ -Fe ₂ O ₃ (5:1)	1.4±0.2	66±1.0	17.5±0.7	298±9.6	0.15±0.01
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ -ZnO	3.5±0.3	70±2.0	5.1±0.3	117±2.4	0.4±0.01
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ -TiO ₂	2.1±0.6	62±2.6	13.7±0.6	248±4.3	0.2±0.01

В работе с помощью РФА и термического анализа показано, что процесс синтеза ЛЗФ из механоактивированных смесей реагентов проходит через образование промежуточных шпинельных фаз, включая фазу чистого литиевого феррита, как и в случае синтеза ферритов из немеханоактивированных порошковых смесей. Таким образом, можно предположить, что включение предварительной механической активации реагентов в последующем ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой при синтезе, интенсифицируя процесс получения ферритов.

Предположено, что при механической обработке, в результате пластической деформации твердых частиц, точечные контакты между реагентами превращаются в контакты вдоль поверхности, и таким образом становится возможным образование тройных контактов. Образованная таким образом система с большой поверхностью контакта между реагентами приводит к уменьшению числа промежуточных стадий и ускоренному образованию литий-замещенных ферритов заданного состава.

В конце главы представлены выводы по результатам исследований.

В пятой главе рассматриваются закономерности синтеза ферритовых порошков в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов смесей исходных реагентов Fe₂O₃-Li₂CO₃, Fe₂O₃-Li₂CO₃-ZnO и Fe₂O₃-Li₂CO₃-TiO₂. Для сравнения были проведены исследования образования данных ферритов при традиционном термическом обжиге при одинаковых температурно-временных режимах. В экспериментах применялись образцы, как насыпной плотности, так и

спрессованные под давлением 200 МПа. Температурный интервал изотермического обжига составлял (600–750) °С со временем выдержки до 120 минут. Радиационно-термический эффект интенсификации синтеза ферритовых порошков определялся по результатам анализа кинетических закономерностей образования ферритовых фаз и изменения намагниченности реакционных смесей после проведения РТ обработки.

РФА анализ показал, что включение предварительного компактирования исходных смесей позволяет ускорить процесс получения ферритов при изотермических T и PT обжигах (рис. 19). Однако в рассматриваемом интервале температур почти все синтезированные образцы содержали в своем составе остатки непрореагировавших реагентов.

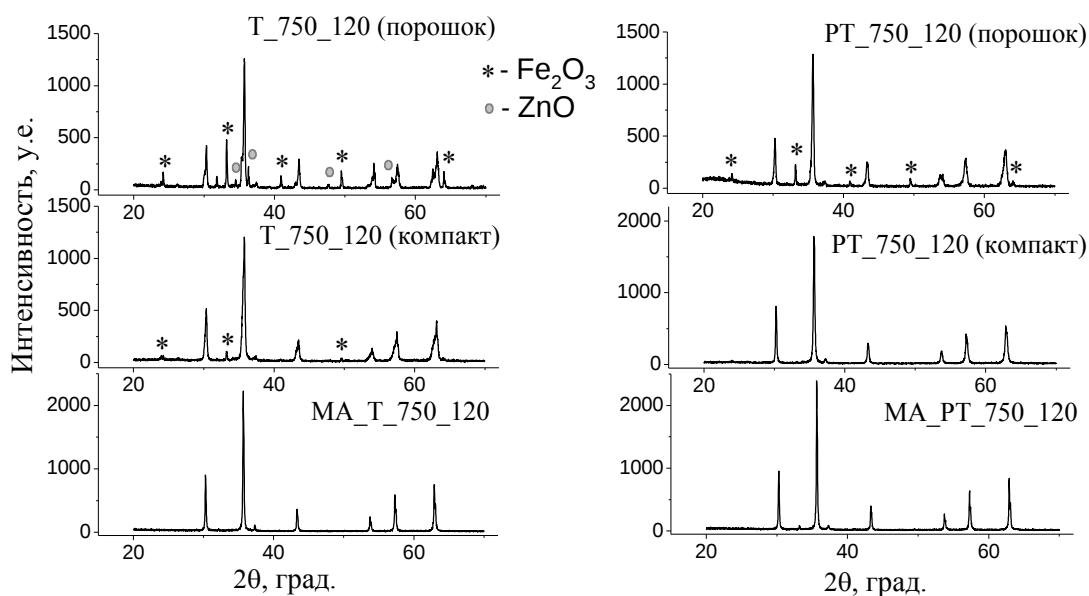


Рисунок 19 – Дифрактограммы образцов, изготовленных из порошковой, компактированной или механоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ после T и PT (ИЛУ) обжигов

Кривые накопления шпинельных фаз для таких образцов имеют одинаковый вид для всех рассматриваемых в данной главе ферритообразующих систем (рис. 20). При температуре синтеза 600 °С при термическом обжиге концентрация ферритовой фазы растет с увеличением времени синтеза медленно. PT обжиг приводит к более высоким концентрациям фаз чистого и слабелегированного литиевого феррита, а также к образованию фаз, близких по составу к моноферритам цинка или титана. При более высоких температурах синтеза 700 и 750 °С накопление шпинельных фаз имеет вид кривых с насыщением. В этом случае период быстрого накопления шпинельных фаз смещается на неизотермический участок разогрева смеси.

Именно на этой стадии синтеза сильнее всего проявляется радиационный эффект интенсификации процесса ферритообразования, характерный для всех исследуемых в работе ферритовых систем. Установлено, что значения σ_s в PT синтезированных образцах существенно превышают значения σ_s в образцах, полученных при T обжиге при одинаковой температуре и времени синтеза (рис. 21). Образцы, синтезированные в PT режиме при 750 °С в течение 120 минут, показали наличие в своем составе только шпинельных фаз, связанных, как показал ТМ анализ, с основным образованием литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ или его

слаболегированных форм в случае синтеза ЛЗФ. Намагниченность насыщения таких образцов близка к намагниченности контрольных образцов (рис.21б).

РФА анализ ферритов, синтезированных при (600–700) °С из МА порошков, показал, что при всех временах изотермической выдержки в образцах наблюдаются остатки Fe_2O_3 . С увеличением температуры синтеза до 750 °С на дифрактограммах наблюдаются отражения только от шпинельных фаз (рис. 19). ТМ анализ показал разную степень гомогенности по фазовому составу синтезированных тем или иным видом обжига образцов. При этом количество образовавшихся шпинельных фаз при обоих видах обжига зависит от условий МА. Увеличение энергонапряженности помола порошков приводит к увеличению концентрации ферритовых фаз.

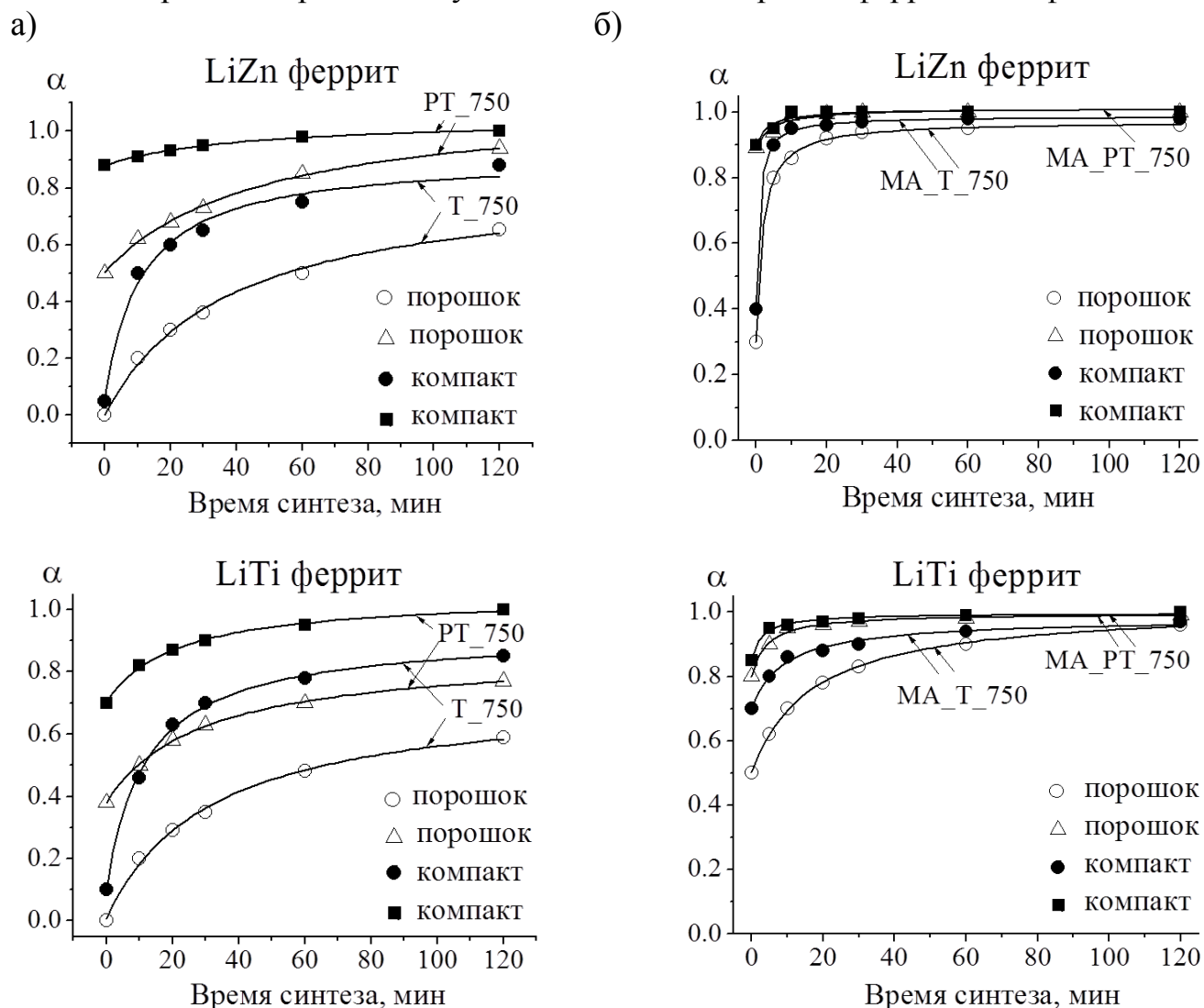


Рисунок 20 – Кинетические зависимости степени накопления шпинельных фаз в ферритах $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x=0.2$) при T и PT (ИЛУ) синтезе при 750 °С

В целом результаты показали, что образцы LiZn и LiTi ферритов после T обжига характеризуются наличием нескольких промежуточных литий-замещенных фаз с разными температурами Кюри, что говорит о низкой степени гомогенности по фазовому составу таких образцов. В то же время ферриты, синтезированные в условиях НПВЭ при 750 °С в течение 60 минут характеризуются однофазными составами с температурами Кюри, близкими к заданным составам.

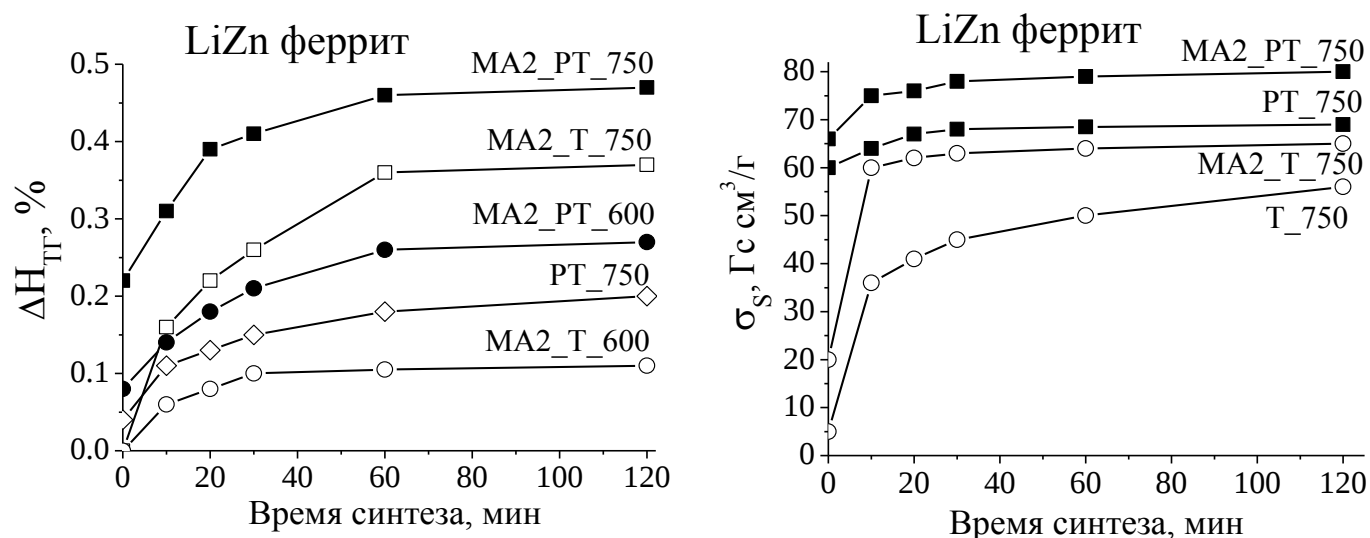


Рисунок 21 – Кинетические зависимости высоты аппаратного изменения веса при ТМ измерениях (а) и удельной намагниченности (б) образцов LiZn феррита, синтезированных при разных режимах

Кинетические зависимости накопления шпинельных фаз при синтезе ферритов из механоактивированных реагентов можно охарактеризовать наличием двух стадий, соответствующих процессу быстрого образования шпинельной фазы при небольших временах синтеза и стадии дальнейшего медленного накопления ферритовой фазы. При радиационно-термическом обжиге высокоскоростная стадия образования ферритовой фазы практически полностью сдвигается на неизотермический участок нагрева (рис. 20).

Показано, что процесс синтеза ЛЗФ в условиях НПВЭ, так же, как и в случае традиционного термического синтеза, проходит через образование промежуточных шпинельных фаз, включая фазу чистого литиевого феррита. Таким образом, можно предположить, что нагрев электронами ферритовых порошков ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой при синтезе, интенсифицируя процесс получения ферритов. Анализ кинетических кривых намагниченности насыщения также подтвердил наличие эффекта ускоренного образования ферритовых магнитных фаз при комплексном высокоэнергетическом воздействии.

В данной главе показано, что при одинаковых температурно-временных режимах скорость образования LiTi ферритов ниже, чем LiZn. Несмотря на высокую скорость протекания реакции на начальном участке взаимодействия между исходными реагентами с образованием переходных фаз титанатов лития и литиевого феррита, дальнейшее взаимодействие этих фаз с образованием шпинельных фаз литий-титанового феррита $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ протекает заметным образом только в условиях НПВЭ.

Так как образование ЛЗФ при изотермических обжигах представляет собой сложный процесс взаимодействия переходных фаз между собой с образованием конечного продукта, то кинетический анализ зависимостей накопления шпинельных фаз при синтезе ферритов был выполнен путем аппроксимации экспериментальных точек концентрационных кривых формально-кинетическим уравнением:

$$\alpha_i = \alpha_0 + \frac{\tau_i}{(a \cdot \tau_i + b)} \quad (9)$$

где α_i – степень превращения; τ_i – продолжительность процесса; a и b – постоянные коэффициенты. Из соотношения (9) следует, что в начальной точке изотермического режима ($\tau = 0$) $\alpha_i = \alpha_0$. Для обработки экспериментальных данных в условиях, где $\alpha_0 > 0$, вводилась поправка на неизотермичность процесса τ_0 в длительность синтеза так, что общее приведенное время обжига: $\tau_i^* = \tau_i + \tau_0$.

Введение данной поправки позволяло описывать полученные результаты уравнением, в котором начальный нестационарный участок отсутствует:

$$\alpha_i = \frac{\tau_i^*}{(a_1 \cdot \tau_i^* + b_1)} \quad (10)$$

где a_1 и b_1 – постоянные коэффициенты, которые связаны с коэффициентами a и b соотношениями:

$$a_1 = \frac{a}{(1+a \cdot \alpha_0)} \quad b_1 = \frac{b}{(1+a \cdot \alpha_0)^2} \quad (11)$$

Дифференцированием формулы (10) показано, что коэффициент b_1 обратно пропорционален начальной скорости расхода реагента, то есть $(\partial \alpha / \partial \tau^*)_{\tau \rightarrow 0} = 1/b_1 = k$.

На рисунке 20 приведен результат кинетического анализа зависимостей образования шпинельных фаз при синтезе ЛЗФ. Оказалось, что практически все зависимости хорошо аппроксимируются уравнением (10). В результате были определены значения начальных скоростей формирования шпинельных фаз, а также поправки на неизотермичность τ_0 , характеризующие эффективность реакции на стадии разогрева образцов до температуры изотермического обжига. Построением начальных скоростей k в координатах Аррениуса были определены предэкспоненциальные множители и эффективные энергии активации процесса накопления шпинельной фазы. Результат вычислений приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Температурные зависимости начальных скоростей накопления шпинельной фазы при T и PT (ИЛУ) режимах синтеза ферритов

Li феррит	порошок	$V_T = 2.9 \cdot 10^8 \cdot e^{-192(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.8 \cdot 10^6 \cdot e^{-122(\text{кДж/моль})/RT}$
	компакт	$V_T = 0.9 \cdot 10^8 \cdot e^{-171(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.8 \cdot 10^5 \cdot e^{-95(\text{кДж/моль})/RT}$
	МА1	$V_T = 2.1 \cdot 10^6 \cdot e^{-117(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 4.2 \cdot 10^3 \cdot e^{-57(\text{кДж/моль})/RT}$
	МА2	$V_T = 1.0 \cdot 10^5 \cdot e^{-88(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.8 \cdot 10^3 \cdot e^{-39(\text{кДж/моль})/RT}$
LiZn феррит	порошок	$V_T = 1 \cdot 10^9 \cdot e^{-202(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 1.2 \cdot 10^6 \cdot e^{-131(\text{кДж/моль})/RT}$
	компакт	$V_T = 1.1 \cdot 10^8 \cdot e^{-176(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.9 \cdot 10^6 \cdot e^{-113(\text{кДж/моль})/RT}$
	МА1	$V_T = 0.8 \cdot 10^7 \cdot e^{-130(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 2.7 \cdot 10^3 \cdot e^{-56(\text{кДж/моль})/RT}$
	МА2	$V_T = 0.8 \cdot 10^5 \cdot e^{-88(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.7 \cdot 10^3 \cdot e^{-40(\text{кДж/моль})/RT}$
LiTi феррит	порошок	$V_T = 0.8 \cdot 10^{10} \cdot e^{-220(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.9 \cdot 10^6 \cdot e^{-133(\text{кДж/моль})/RT}$
	компакт	$V_T = 4.9 \cdot 10^8 \cdot e^{-188(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 1.1 \cdot 10^6 \cdot e^{-121(\text{кДж/моль})/RT}$
	МА1	$V_T = 1.5 \cdot 10^7 \cdot e^{-153(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 1.1 \cdot 10^5 \cdot e^{-96(\text{кДж/моль})/RT}$
	МА2	$V_T = 2.1 \cdot 10^5 \cdot e^{-112(\text{кДж/моль})/RT}$	$V_{PT} = 0.6 \cdot 10^4 \cdot e^{-68(\text{кДж/моль})/RT}$

При нагреве электронным пучком в ферритовом материале создается большая концентрация свободных электронов. Поэтому, понижение эффективной энергии активации при PT обжиге можно объяснить кратковременным понижением заряда таких катионов, как Fe^{3+} и Ti^{4+} , приводящее к уменьшению энергии их электростатического взаимодействия с окружающими анионами (т.е. уменьшению

маделунговской составляющей энергии связи) и таким образом повышению подвижности этих ионов и ускорению реакции в целом.

РТ синтез литиевых и ЛЗФ ферритов с помощью ускорителей электронов различных типов (непрерывный или импульсный) показал, что ферриты литиевой группы гомогенного состава можно получить при 750 °С в течение (60–120) минут с помощью обоих видов нагрева (табл. 9). Этот вывод подтверждается рентгеноструктурным анализом, высокими значениями удельной намагниченности и температуры Кюри синтезированных образцов.

Детальный анализ изображений структуры LiTi феррита, полученных методами СЭМ и АСМ показал, что средний размер частиц синтезированного порошка феррита составляет примерно 250 нм.

Таблица 9 – Параметры ферритов, синтезированных в пучке электронов на ускорителях ИЛУ и ЭЛВ при 750 °С в течение 60 минут

Состав	Тип пучка	Параметр решетки, Å	ОКР, нм	T_C , °С	σ_S , Гс·см ³ /г	H_A , Э
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	ИЛУ	8.332	168	632	64.5	-
	ЭЛВ	8.332	180	634	66.2	-
$Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$	ИЛУ	8.335	175	501	79.0	480
	ЭЛВ	8.334	180	501	81.3	479
$Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$	ИЛУ	8.336	182	534	51.4	324
	ЭЛВ	8.335	190	531	50.1	296
$Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$	ИЛУ	8.359	130	284	37.7	-
	ЭЛВ	8.360	161	273	37.0	-

В конце главы представлены выводы по результатам исследований.

В шестой главе рассматриваются закономерности процесса спекания и свойства литиевых и ЛЗФ, полученных в условиях комплексного воздействия – МА порошков и нагрева высокоэнергетическим пучком электронов. Для сравнения были проведены исследования образования ферритовой керамики при традиционном термическом обжиге при одинаковых температурно-временных режимах. Перед проведением спекания образцы компактировались под давлением 200 МПа для придания образцам необходимой формы для дальнейших исследований.

Результаты, полученные с помощью дилатометрических измерений, исследования влияния механической активации смеси исходных реагентов Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – ZnO на процесс уплотнения LiZn ферритовой керамики показали, что начальный процесс спекания компактов из исходных реагентов (рис. 22, кривая 1) сопровождается небольшим линейным расширением образца до 450 °С. Более интенсивное расширение в интервале температур (500–720) °С связано с термическим разложением карбоната лития с выделением CO_2 , как было показано в главе ТГ/ДСК анализом. Интенсивная усадка образца начинается с температуры 750 °С, скорость которой замедляется на изотермической стадии спекания.

Анализ кривых усадки компактов из МА смесей реагентов (рис. 22, кривая 2), показал, что процесс уплотнения образца начинается при значительно более низкой температуре ~ 400 °С с небольшой скоростью вплоть до 900 °С, после чего следует более интенсивная усадка. Несмотря на то, что усадка компакта из исходного

порошка больше, чем для порошка после МА, вследствие различной начальной плотности образцов после прессования, его достигаемая плотность после спекания меньше (3.96 г/см^3) по сравнению с образцом, изготовленного из МА порошка (4.09 г/см^3). Таким образом, результаты показали более высокую плотность ферритовых образцов, спеченных из порошковых реагентов, предварительно подвергнутых механическому измельчению в планетарной мельнице.

Вследствие того, что в исходном порошке площадь контактов между частицами в основном состоит из трещин, микропор, пустот, начальный процесс спекания сопровождается интенсивным увеличением площади контакта между частицами, и, таким образом, значительной усадкой прессованного образца. В механически активированном и спрессованном порошке с большой развитой поверхностью контактов между реагентами процесс уплотнения начинается раньше, минуя первую стадию уменьшения расстояния между частицами. К тому же при механической обработке в результате пластической деформации твердых частиц увеличивается их избыточная поверхностная энергия, что может ускорить процессы скольжения по границам зерен на начальной стадии и уменьшения пористости на промежуточной стадии спекания.

В данной главе показано, что условия проведения предварительной механической обработки синтезированных ферритовых порошков, включающие и среду помола и материал шаров, оказывают сильное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а также на электромагнитные свойства спекаемой керамики на основе литиевого феррита. Измельчение с помощью стальных или циркониевых шаров ферритового порошка $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в сухом виде увеличивает средний размер частиц с микронного до субмикронного диапазона. А применение помола во влажной среде (в изопропиловом спирте) приводит к уменьшению размера частиц до ультрадисперсного диапазона. Такие изменения в структуре порошка влияют на дальнейшую усадку ферритовой керамики при ее спекании (рис. 23), уменьшая начальную температуру усадки и увеличивая скорость уплотнения образцов.

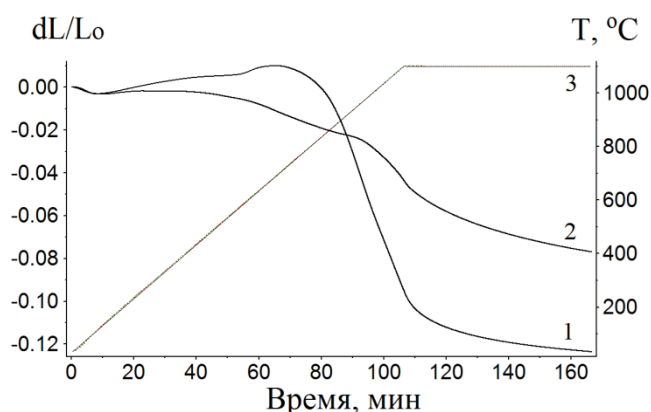


Рисунок 22 – Кривые усадки образцов на основе исходной (кривая 1) и механоактивированной (кривая 2) смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ при температурной программе (кривая 3)

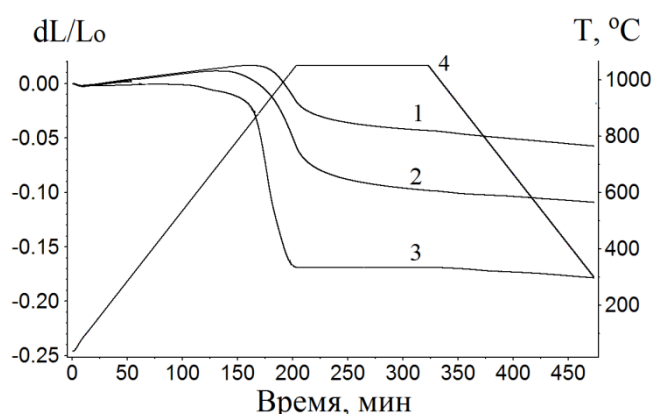


Рисунок 23 – Кривые усадки синтезированных (кривая 1) и механоактивированных при сухом (кривая 2) и мокром (кривая 3) помоле образцов литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ при температурной программе (кривая 4)

Такие образцы после спекания при 1050 °С за 2 часа характеризуются высокой плотностью (91–97) % от ρ_T и низкой пористостью (менее 10%) в отличие от образцов, спеченных при том же режиме из необработанных порошков, которые показывают неразвитую структуру низкой плотности и высокой пористости (табл. 10).

Показано, что помол порошков стальными шарами в сухом виде приводит после спекания к образованию упорядоченной фазы $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ с высоким значением температуры Кюри и намагниченности насыщения. Измельчение во влажной среде приводит к образованию в спеченной ферритовой керамике значительного количества неупорядоченной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и формированию более высокого среднего размера зерна. Такие образцы характеризуются более низкими значениями T_C и σ_S , а также на порядок более низкими значениями удельного электросопротивления (ρ). Было также обнаружено, что во время механического измельчения в планетарной мельнице с циркониевыми шарами ферритовый порошок сильно загрязняется материалом шаров, что приводит к образованию композитной керамики $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ (примерно в равном соотношении фаз) во время спекания.

Таблица 10 – Данные основных структурных и электромагнитных характеристик литиевого феррита, полученного из механически обработанного ферритового порошка $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Режим помола порошка	Фазовый состав после спекания	Концентрация	ρ_s	θ_p	D	σ_S	T_C	ρ при 20°C,
		вес. %	г/см ³	%	мкм	Гс·см ³ /Г	°С	Ом·см
–	$\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	100	3.88	18.3	–	54.6	631	$4.2 \cdot 10^8$
сухой	$\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	100	4.33	9.1	1.4	55.0	628	$1.0 \cdot 10^7$
мокрый	$\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	3.8	4.63	4.3	2.5	51.2	607	$1.0 \cdot 10^6$
	$\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	77.1						
	Fe_2O_3	19.1						
–	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	100	4.40	5.9	12	46.6	628	$3.2 \cdot 10^2$

Установлено, что плотные образцы литиевого феррита можно получить предварительно добавив в порошок оксид висмута (табл. 10). Однако удельное электрическое сопротивление таких образцов низкое, вследствие формирования крупнозернистой структуры. Это является одной из причин ограниченного использования чистого литиевого феррита в СВЧ технике, так как низкое электросопротивление не обеспечивает малые диэлектрические потери, предъявляемые для СВЧ ферритов.

Результаты исследования свойств LiZn ферритов, полученных из синтезированных порошков с последующим спеканием в условиях НПВЭ при температурах (1050–1100) °С в течение 2 часов, показали, что такие образцы характеризуются более высокой плотностью (87–90) % от ρ_T и меньшей пористостью (менее 10%), более высокими значениями намагниченности насыщения (67.8–71.8) Гс·см³/г и начальной магнитной проницаемости (50–76) по сравнению с образцами, полученными термическим спеканием при одинаковых

температурах (табл. 11). При этом показано, что НПВЭ непрерывного действия при 1100 °С приводит при спекании ферритов к формированию мелкозернистой структуры со средним размером зерна ~ 2 мкм, приводящая к увеличению удельного электрического сопротивления феррита в 2 раза.

Результаты показали, что для образцов, полученных в условиях нагрева непрерывным пучком электронов механоактивированных порошковых смесей без их предварительного синтеза, характерно образование более плотной и менее пористой керамики по сравнению с образцами, полученными двухэтапным способом (табл. 11).

Известно, что необходимым условием спекания ферритов является обеспечение растворения побочных фаз до начала стадии активного спекания, либо вообще предотвращение их появления за счет высоких скоростей нагрева образцов до температуры изотермического обжига. Результаты по синтезу ферритов в условиях *PT* нагрева, приведенные в 5 главе, показали, что уже при неизотермическом нагреве механоактивированных смесей реагентов в течение (3–5) минут до температуры 750 °С происходит основной синтез литий-замещенных фаз с набором свойств (температура Кюри, намагниченность насыщения), характерных для исследуемых композиций. Таким образом, можно полагать, что при дальнейшем одноэтапном нагреве до температуры спекания (1010–1100) °С происходят процессы досинтезирования и интенсивного уплотнения феррита. Такой способ спекания позволяет увеличить плотность образцов еще на ~5 %, уменьшить пористость на ~60 %, увеличить начальную магнитную проницаемость на ~10%, увеличить удельное электрическое сопротивление в (2.5–3) раза.

Таблица 11 – Основные структурные и электромагнитные характеристики LiZn ферритовой керамики, полученной в условиях нагрева пучком высокоэнергетических электронов при 1100 °С

<i>a</i>	ОКР	ρ_s	θ_n	<i>D</i>	T_C	σ_s	μ_0	ρ at 25 °С
Å	нм	г/см ³	%	мкм	°С	Гс·см ³ /Г	–	Ом·см
Термическое спекание с предварительным синтезом								
8.355	148	4.16	10.5	1.6	509	69.3	45	$2.6 \cdot 10^4$
Термическое спекание без предварительного синтеза								
8.355	157	4.18	10.2	1.7	509	66.8	48	$1.2 \cdot 10^4$
Спекание на ускорителе ИЛУ-6 с предварительным синтезом								
8.356	128	4.37	5.4	4.0	508	70.3	71	$2.3 \cdot 10^3$
Спекание на ускорителе ЭЛВ-6 с предварительным синтезом								
8.354	148	4.25	9.5	2.0	509	69.8	69	$4.3 \cdot 10^3$
Спекание на ускорителе ЭЛВ-6 без предварительного синтеза								
8.356	125	4.38	8.6	1.8	508	69.5	76	$7.4 \cdot 10^3$

Стимулирующее влияние нагрева электронов на спекание ферритовой керамики можно объяснить с помощью поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационного массопереноса в ионных

структурах, возникающего вследствие локальных градиентов температур на межфазных границах из-за более высокой скорости безызлучательной электронно-дырочной и экситонной рекомбинации по сравнению с объемом.

По результатам проведенных исследований были разработаны две технологические схемы изготовления ферритов литиевой группы, включающие синтез ферритовых порошков (рис. 24а) и спекание ферритовой керамики в условиях комплексных воздействий (рис. 24б), основанных на использовании механической активации смесей ферритовых реагентов и последующего их нагрева с помощью пучков высокоэнергетических электронов импульсного или непрерывного действия. Отдельно в таблице 12 представлены температурно-временные режимы синтеза ферритов, как термическим, так и радиационно-термическим способами.

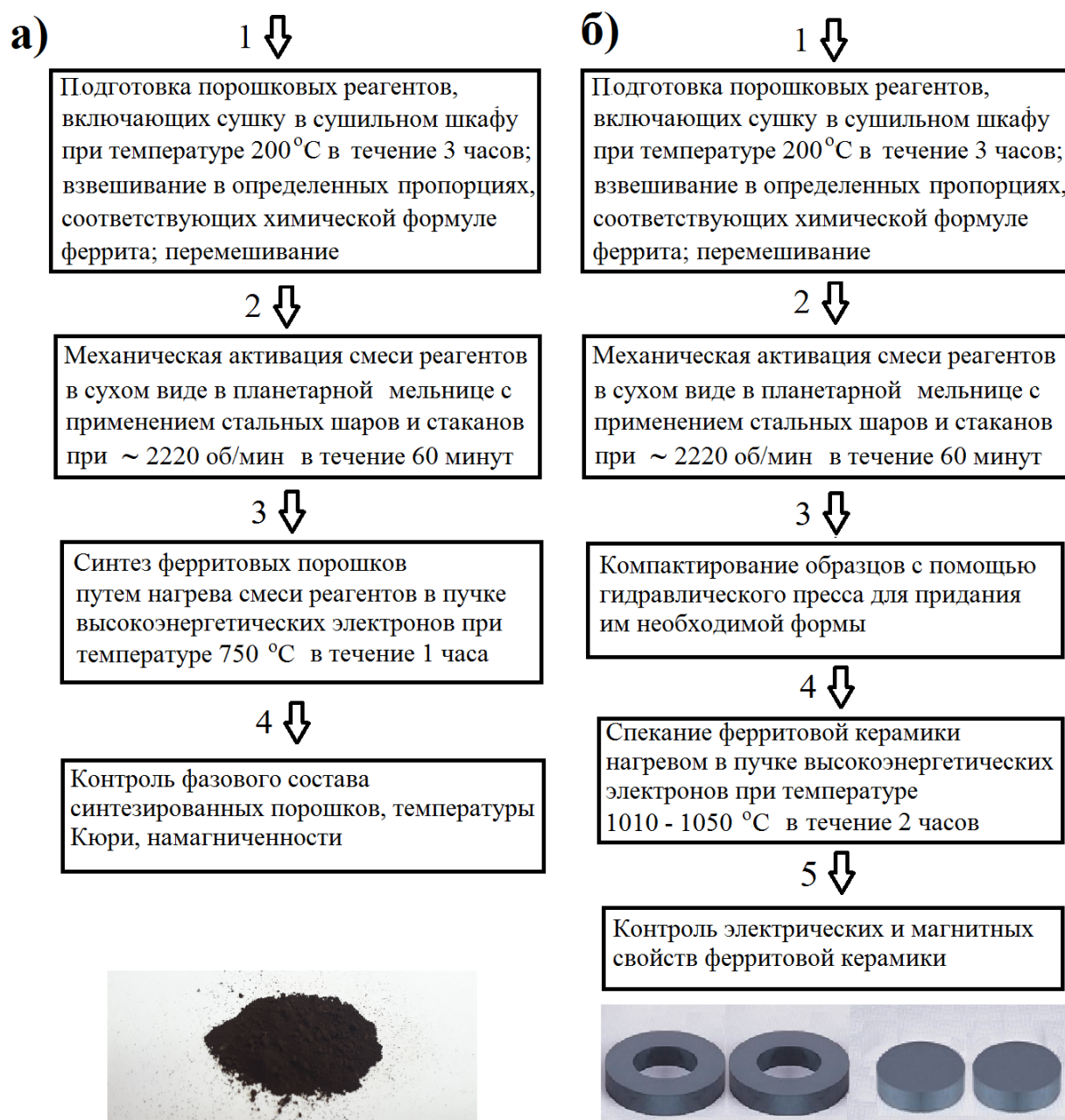


Рисунок 24 – Технологические схемы синтеза (а) и спекания (б) ферритов литиевой группы

Таблица 12 – Температурно-временные режимы синтеза ферритов литиевой группы

	Литиевые ферриты		Литий-цинковые ферриты		Литий-титановые ферриты	
	–	МА	–	МА	–	МА
Термический синтез						
$T, ^\circ\text{C}$	900	800	950	800	1000	850
$t, \text{мин}$	8	4	12*	4	12*	4
Нагрев в пучке высокоэнергетических электронов						
$T, ^\circ\text{C}$			850	750	900	750
$t, \text{мин}$			4**	1	4**	1

Примечание: *включение операции помола и перемешивания через каждые 2 часа обжига с последующим компактированием образцов; ** включение операции компактирования

Из таблицы 12 видно, что для получения гомогенных по фазовому составу ферритов требуется значительно меньшие температура синтеза и время изотермической выдержки при использовании комплексного воздействия.

Предлагаемая технологическая схема синтеза гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков включает проведение МА смеси исходных реагентов с последующим обжигом в условиях НПВЭ без использования предварительного компактирования образцов. По такой схеме спекания ферритовую керамику можно получить одностадийным нагревом сразу до температуры спекания, значительно сократив количество операций, применяемых при традиционной керамической технологии, а также избежать использования легкоплавких добавок, таких как Bi_2O_3 . Во всех образцах, полученных РТ методом, значения плотности и пористости образцов соответствуют требованиям производства ферритовой керамики.

В конце главы представлены выводы по результатам исследований.

Основные выводы

1. Большое разнообразие шпинельных соединений, образование которых возможно при синтезе литий-замещенных ферритов, делает практически невозможным корректный РФА анализ шпинельного состава реакционных смесей. Поэтому, на основе термогравиметрических измерений в магнитном поле разработан метод оценки фазовой гомогенности ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри присутствующих в образце магнитных фаз. На примере образцов литий-замещенных ферритов с различной фазовой гомогенностью показана высокая разрешающая способность метода определения магнитных фаз в образцах и в комплексе с РФА анализом корректное оценивание полного фазового состава в случае наличия немагнитных и слабомагнитных фаз.

2. Изучением закономерности изменения твердофазных взаимодействий и формирования ферритовых фаз $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ в смесях исходных реагентов соответственно $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ при синтезе ферритов по традиционной керамической технологии показано, что применение операций промежуточных помолов и перемешиваний в ступке, а также компактирования смеси на

гидравлическом прессе повышает эффективность твердофазных взаимодействий в порошковых системах и, как следствие увеличивает скорость получения ферритовых фаз.

3. Механическая обработка в планетарной мельнице исходных реагентов и их смесей приводит к уменьшению размеров частиц исходных реагентов и увеличению величины микродеформаций, а также образованию агломератов плотной текстуры, состоящих из измельченных порошинок. Последнее оказывает существенное влияние на реактивность ферритовых порошков вследствие образования большой поверхности контакта между реагентами.

4. Исследование закономерностей изменения реакционных свойств исходных реагентов при механической активации в планетарной мельнице в зависимости от энергонапряженности и длительности обработки показало, что только механическая активация общей смеси реагентов, а не его отдельных порошков, влияет на реактивность ферритовых систем, значительно уменьшая температуру начала реакции взаимодействия и тем самым увеличивая скорость образования ферритовых фаз. При этом существенное влияние оказывает режим энергонапряженности и длительность обработки. Установлено, что с увеличением длительности активации до 60 минут реактивность ферритовых систем увеличивается и далее не изменяется. Определены оптимальные режимы механической обработки – энергонапряженность и время обработки 60g и 60 минут соответственно, обеспечивающие реализацию процесса получения ферритов литиевой группы. При этом становится возможным эффективно проводить синтез ферритовых порошков без их предварительного компактирования. Показано, что увеличенная реактивность ферритовых порошков сохраняется в течение длительного времени при их хранении.

5. Кинетические параметры и природа твердофазных взаимодействий в порошковых смесях $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ и их компактов в зависимости от условий механической обработки свидетельствуют о многостадийности процесса синтеза исследуемых ферритов, хорошо описываемым диффузионными моделями. Механическая активация способствует значительному уменьшению энергии активации твердофазного взаимодействия в порошковых смесях.

6. Кинетические и температурные закономерности твердофазных взаимодействий и формирования ферритовых фаз $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ в смесях исходных реагентов соответственно $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ при синтезе ферритов в условиях обжига высокоэнергетическим пучком электронов импульсного или непрерывного действия показали, что скорость образования ферритов зависит, как от предыстории порошковых реагентов (предварительное компактирование порошков или их механическое активирование), так и от температуры и времени обжига.

7. В интервале температур (600–750) °С формирование шпинельных фаз литиевых и литий-замещенных ферритов при радиационно-термическом нагреве проходит со значительно более высокой скоростью, чем при традиционном термическом обжиге, что проявляется в более быстром преобразовании исходных

реагентов в шпинельные ферритовые фазы и увеличении намагниченности образцов. При невысокой температуре синтеза 600 °С РТ обжиг приводит к более высоким концентрациям фаз чистого и слабелегированного литиевого феррита, а так же к образованию фаз, близких по составу к моноферритам цинка или титана, по сравнению с термическим обжигом. При более высоких температурах синтеза 700 и 750 °С накопление шпинельных фаз имеет вид кривых с насыщением. При этом период быстрого накопления шпинельных фаз смещается на неизотермический участок разогрева смеси. Именно на этой стадии синтеза особенно проявляется радиационный эффект интенсификации процесса ферритообразования, характерный для всех исследуемых в работе ферритовых систем.

8. Применение механической активации смеси реагентов с последующим обжигом в пучке электронов непрерывного или импульсного действия приводит к синергетическому эффекту ускорения процессов получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков литиевой группы. При этом значительно сокращается температура и время синтеза. Кинетический анализ формирования шпинельных фаз в результате таких воздействий показал существенное снижение кинетических параметров процесса.

9. Процесс синтеза ферритов литиевой группы в условиях высокоэнергетических воздействий, также как и в случае традиционного термического синтеза, проходит через образование промежуточных шпинельных фаз. Комплексное воздействие ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой при синтезе, интенсифицируя процесс получения ферритов гомогенного фазового состава.

10. При одинаковых температурно-временных режимах скорость образования литий-титановых ферритов ниже, чем литий-цинковых. Несмотря на высокую скорость начального участка протекания реакции взаимодействия между исходными реагентами $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ с образованием переходных фаз титанатов лития и незамещенного литиевого феррита, в интервале температур (600–750) °С дальнейшие твердофазные взаимодействия с образованием литий-титанового феррита $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ протекают заметным образом только в условиях радиационно-термического воздействия.

11. Системные исследования структурных, магнитных и электрических характеристик литиевой ферритовой керамики составов $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$, полученной в условиях термического и радиационно-термического обжига ферритовых порошков в зависимости от условий предварительной механической обработки, показали, что такая обработка порошков уменьшает температуру начала усадки, ускоряет процесс уплотнения ферритовых пресс-заготовок при их спекании, что в конечном счете увеличивает плотность готовой ферритовой керамики. Одной из основных причин данного эффекта является уменьшение размеров частиц во время помола. Аналогичный эффект был получен по результатам исследования свойств литиевого феррита, изготовленного на основе ферритового порошка, для синтеза которого был использован ультрадисперсный оксид железа, полученный путем окисления нанопорошков железа, изготовленных электровзрывным методом.

12. Условия проведения механической обработки ферритовых порошков, включающие среду помола и материал шаров, оказывают сильное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а также на электромагнитные свойства спекаемой впоследствии керамики на основе литиевого феррита. Механическая обработка порошков стальными шарами в сухом виде приводит к образованию плотной керамики на основе упорядоченной фазы $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ с высокими значениями температуры Кюри, намагниченности насыщения и удельного электрического сопротивления. Обработка порошков в изопропиловом спирте приводит к образованию в спеченной ферритовой керамике значительного количества неупорядоченной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Наличие данной фазы в комплексе с микроструктурными изменениями влияет на электромагнитные свойства феррита. Обнаружено, что во время механического измельчения в планетарной мельнице с циркониевыми шарами ферритовый порошок сильно загрязняется материалом шаров, что приводит к образованию композитной керамики $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4/\text{ZrO}_2$.

13. Механическое активирование смеси исходных реагентов в планетарной мельнице позволяет объединить технологические этапы синтеза ферритового порошка и спекания ферритовой керамики в один этап радиационно-термической обработки, заключающийся в нагреве пресс-заготовок пучком высокоэнергетических электронов до температуры спекания. Полученные таким образом образцы характеризуются улучшенными характеристиками.

14. Формирование микроструктуры и электромагнитных свойств ферритов при спекании в пучке высокоэнергетических электронов зависит от степени импульсности пучка. Нагрев высокоэнергетическим электронным пучком импульсного действия приводит к более высокому росту зерна при спекании ферритов, по сравнению с действием электронного пучка непрерывного действия, при котором формируется мелкозернистая поликристаллическая структура, приводящая к увеличению удельного электрического сопротивления ферритов.

15. Разработанные технологические схемы синтеза и спекания ферритов литиевой группы с применением комплексных воздействий – механической активации смесей ферритовых реагентов и нагрева с помощью пучков высокоэнергетических электронов позволяют получить ферритовые порошки гомогенного фазового состава при значительно меньшей температуре и длительности без использования предварительного компактирования образцов и реализовать одностадийную схему получения керамических материалов без легкоплавкой добавки.

Основной список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. **Lyenko E.N.** Analysis of the phase composition and homogeneity of ferrite lithium-substituted powders by the thermomagnetometry method / A.P. Surzhikov, E.N. Lyenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V.112. – P. 739 – 745.
2. **Лысенко Е.Н.** Контроль фазового состава литийзамещенных ферритов методом ТГ(М)/ДТГ(М) / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Е.А. Васендина // Контроль. Диагностика. – 2012 – №. 11 – С. 37 – 41.

3. **Lysenko E.N.** Thermomagnetometric analysis of lithium ferrites / A.L. Astafyev, A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – V.136. – P. 441 – 445.
4. **Lysenko E.N.** Microstructure and reactivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ ferrite system ball-milled in a planetary mill / E. N. Lysenko, E. V. Nikolaev, V.A. Vlasov, A. P. Surzhikov // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V.664. – P. 100 – 107.
5. **Lysenko E.N.** Thermal analysis study of LiFeO_2 formation from $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mechanically activated reagents / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, E.V. Nikolaev, V.A. Vlasov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V.134. – P.81 - 87.
6. **Лысенко Е.Н.** Оценка фазового состава литийзамещенных ферритов с помощью термомагнитометрического анализа и математического моделирования / А.П. Суржилов, Е.Н. Лысенко, А.Л. Астафьев, В.А. Власов, А.В. Малышев // *Контроль. Диагностика*. – 2014. – №. 11. – С. 30 – 33.
7. **Lysenko E.N.** Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagnetometric analysis / E.N. Lysenko, A.L. Astafyev, V.A. Vlasov, A.P. Surzhikov // *Journal of Magnetism and magnetic materials*. – 2018. – V.465. – P. 457 – 461.
8. **Лысенко Е.Н.** Определение фазового состава и гомогенности порошков литиевых ферритов методом термогравиметрии в магнитном поле / Е.Н. Лысенко, Е.А. Васендина, А.М. Притулов, А.П. Суржилов, О.В. Гальцева // *Ж. Огнеупоры и техническая керамика*. – 2011. – №. 4-5. – С. 14 – 19.
9. **Lysenko E.N.** Thermogravimetric investigation of the effect of annealing conditions on the soft ferrite phase homogeneity / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.A. Vasendina, A.N. Sokolovskiy, V.A. Vlasov, A.M. Pritulov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2011. – V.104, № 2. – С. 613 – 617.
10. **Лысенко Е.Н.** Исследование влияния механоактивации исходных реагентов на неизотермический синтез литиевого феррита / А.П. Суржилов, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, А.М. Притулов, О.Г. Казаковская // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55, №.6. – С. 69 – 74.
11. **Lysenko E.N.** Thermal analysis study of solid-phase synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrites from mechanically activated reagents / E.N. Lysenk, A.P. Surzhikov, A.V. Malyshev, V.A Vlasov, E.V. Nikolaev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Vol. 122, №. 3. – P. 1347 – 1353.
12. **Lysenko E.N.** Calorimetric investigation of radiation-thermal synthesized lithium pentaferriite / A.P. Surzhikov, A.M. Pritulov, E.N. Lysenko, A.N. Sokolovskiy, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – V.101. – № 1. – С. 11 – 13.
13. **Лысенко Е.Н.** Применение электронных пучков для повышения эффективности твердофазного синтеза оксидных материалов / Е.А. Васендина, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.Н. Соколовский, А.П. Суржилов, А.М. Притулов // *Техника и технология силикатов*. – 2011. – Т.18, №4. – С. 6 – 12.
14. **Lysenko E.N.** Influence of solid-phase ferritization method on phase composition of lithium-zinc ferrites with various concentration of zinc / A.P. Surzhikov, A.M. Pritulov,

E.N. Lysenko, A.N. Sokolovskii V.A. Vlasov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. –2012. –V. 109, №. 1. – P. 63 – 67.

15. **Lysenko E.N.** Dependence of lithium–zinc ferrosphel phase composition on the duration of synthesis in an accelerated electron beam / A.P. Surzhikov, A.M. Pritulov, E.N. Lysenko, A.N. Sokolovskii, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – V. 110, №2. – P. 733 – 738.

16. **Lysenko E.N.** Magnetization study in solid state formation of lithium-titanium ferrites synthesized by electron beam heating / A.P. Surzhikov, E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. V. Malyshev, E.A. Vasendina // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 176. – P. 110 – 114.

17. **Лысенко Е.Н.** Кинетика процесса фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ при радиационно-термическом синтезе / А.П. Суржилов, Е.А. Васендина, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев // Перспективные материалы. – 2013. – №. 8. – С. 5 – 10.

18. **Лысенко Е.Н.** Исследование процесса ферритообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--FeO}$ в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржилов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Е.В. Николаев // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, №.6. – С. 69 – 73.

19. **Лысенко Е.Н.** Получение литий замещенного феррита в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржилов, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.В. Малышев // Перспективные материалы. – 2014. – №. 3. – С. 11 – 15.

20. **Lysenko E.N.** Synthesis of substituted lithium ferrites under the pulsed and continuous electron beam heating / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.V. Malyshev, A.A. Bryazgin, M.V. Korobeynikov, M.A. Mikhailenko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V.392. – P. 1 – 7.

21. **Lysenko E.N.** Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high energy ball mill / E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. –V.134. – P.127 – 133.

22. **Lysenko E.N.** Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating / A.V. Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov // Ceramics International. – 2015. – V. 41, №10. – P. 13671 – 13675.

23. **Lysenko E.N.** Structural, electromagnetic, and dielectric properties of lithium-zinc ferrite ceramics sintered by pulsed electron beam heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, A.N. Sokolovskiy // Ceramics International. –2017. – V.43. – P. 9778 – 9782.

24. **Lysenko E.N.** Electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ ferrite sintered by continuous electron beam heating / A.V. Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, S.A. Nikolaeva // Ceramics International. – 2016. – V.42. – P. 16180 – 16183.

25. **Лысенко Е.Н.** Радиационно-термический метод получения литий-цинковой ферритовой керамики / Е.Н. Лысенко, А.П. Суржилов, А.В. Малышев, В.А. Власов, Е.В. Николаев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2018. – Т.61, №6. – С. 69 – 75.

Патенты

1. **Лысенко Е.Н.** Способ синтеза ферритов / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко. Патент на изобретение №2507031 Российская Федерация, МПК В22F 3/087; В22F 1/00; С04В 35/26. Заявка №2012147327/02 от 08.11.2012; опубл. 20.02.2014.
2. **Лысенко Е.Н.** Способ изготовления ферритовых изделий / С.А. Гынгазов, А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян Е.Н. Лысенко. Патент на изобретение №2410200 Российская Федерация, МПК В22F 3/16; Н01F 1/10; Н01F 1/34. Заявка №2009116499 от 29.04.2009; опубл. 27.01.2011.
3. **Лысенко Е.Н.** Устройство для определения содержания феррита в материале/ С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян. Патент на изобретение № 2619310 Российская Федерация, МПК G01N 27/72. Заявка № 2016107530 от 01.03.2016; опубл. 15.05.2017.
4. **Лысенко Е.Н.** Способ послойного анализа тонких пленок / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко. Патент на изобретение № 2656129 Российская Федерация, МПК G01N 23/22. Заявка № 2017120875 от 14.06.2017, опубл. 31.05.2018.
5. **Лысенко Е.Н.** Устройство для термомагнитных измерений/ С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян. Патент на полезную модель № 144586 Российская Федерация, МПК G01N 25/00; G01N 27/72. Заявка № 2014114481/28 от 11.04.2014; опубл. 27.08.2014..
6. **Лысенко Е.Н.** Устройство для измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим облучением / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко. Патент на полезную модель № 121929 Российская Федерация, МПК G01K 13/08. Заявка №2012129581 от 12.07.2012; опубл. 10.11.2012.
7. **Лысенко Е.Н.** Устройство для получения циркониевой керамики / С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков. Патент на полезную модель №129923 Российская Федерация, МПК С04В 35/00, Н01J 37/30. Заявка № 2012150250/03 от 12.02.2013, опубл. 10.07.2013 г.
8. **Лысенко Е.Н.** Способ определения диффузионных констант в поликристаллических материалах / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян. Патент на изобретение №2260787 Российская Федерация, МПК G01N13/00. Заявка №2004111333/28 от 13.04.2004, опубл. 20.09.2005г.
9. **Лысенко Е.Н.** Формирование отчета по фазовому составу ферритов / А.Л. Астафьев, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015619322. Заявка № 2015616112 от 06.07.2015; опубл. 31.08.2015.

Монографии

1. **Лысенко Е.Н.** Зернограничная диффузия кислорода в литиевых ферритах / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян.—Томск: Томский политехнический университет, 2016.—112 с.
2. **Лысенко Е.Н.** Радиационно-термическая активация диффузии кислорода в поликристаллических литиевых ферритах / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян.—Томск: Томский политехнический университет, 2016.—86 с.