

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Николаев Евгений Владимирович

**ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТИЕВЫХ И ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ В
УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ,
ВКЛЮЧАЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКУЮ АКТИВАЦИЮ ИСХОДНЫХ
РЕАГЕНТОВ И НАГРЕВ В ПУЧКЕ ЭЛЕКТРОНОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Лысенко Елена Николаевна

Томск – 2018

Содержание

Введение	5
Глава 1. Анализ литературных источников	15
1.1 Обзор литературных данных по физико-химическим свойствам ферритов и технологии их изготовления	15
1.1.1 Физико-химические свойства феррошпинелей	15
1.2 Основные методы синтеза ферритовых материалов	22
1.2.1 Керамическая технология	22
1.2.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	24
1.2.3 Методы химической гомогенизации.....	25
1.3 Кинетическое описание твердофазных реакций	27
1.3.2 Модель Гинстлинга-Броунштейна	32
1.3.3 Модель Авраами-Ерофеева.....	35
1.4 Механическая активация.....	36
1.5 Действие нагрева в пучке ускоренных электронов на процессы твердофазных реакций в ферритах	40
Выводы по главе 1	43
Глава 2. Методика проведения экспериментов.....	46
2.1 Приготовление порошковых смесей и образцов	46
2.2 Методика механической обработки исходных реагентов в высокоэнергетической шаровой мельнице планетарного типа	46
2.3 Методики анализа структурных характеристик в порошковых материалах .	48
2.3.1 Лазерная дифракция.....	48
2.3.2 Рентгенофазовая дифрактометрия	51
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	55
2.3.4 Метод Брунауэра, Эмметта и Теллера	58
2.4 Методика термического нагрева.....	59
2.5 Получение литиевых ферритов в условиях нагрева высокоэнергетическим электронным пучком.....	60
2.6 Методика термогравиметрии и дифференциально–сканирующей калориметрии (термический анализ)	63
2.7 Методика измерений магнитных характеристик ферритов.....	68
2.8 Кинетический анализ реакций твердофазного синтеза	70
Выводы по главе 2.....	74

Глава 3. Механическая активация ферритовых реагентов в планетарной мельнице	76
3.1 Исследование структуры и фазового состава до и после механической активации 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$	76
3.1.1 Рентгенофазовый анализ	77
3.1.2 Микроструктурный анализ методом СЭМ.....	81
3.1.3 Анализ дисперсности исходных реагентов методом лазерной дифракции	88
3.1.4 Анализ удельной поверхности порошков методом БЭТ	93
3.2 Влияние механической активации исходных реагентов на твердофазные взаимодействия в ферритовых системах при их нагреве	94
3.2.1 Анализ исходной и механоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ при неизотермическом нагреве методом термогравиметрии и дифференциально–сканирующей калориметрии.....	95
3.2.2 Анализ исходной и механоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ при неизотермическом нагреве методом термогравиметрии и дифференциально–сканирующей калориметрии.....	102
3.2.3 Анализ исходной и механоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ при неизотермическом нагреве методом термогравиметрии и дифференциально–сканирующей калориметрии.....	106
3.3 Кинетический анализ синтеза литиевых ферритов.....	107
3.3.1 Кинетический анализ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$	108
3.3.2 Кинетический анализ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$	113
3.3.3 Кинетический анализ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$	118
Выводы по главе 3.....	122
Глава 4. Получение литиевых ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов и нагрев импульсным электронным пучком	125
4.1 Получение литий-цинковых ферритов	125
4.1.1 Рентгенофазовый анализ	125
4.1.2 Термический анализ литий-цинковых ферритов.....	129
4.1.3 Исследование намагниченности насыщения	136

4.2 Получение литий-титановых ферритов.....	138
4.2.1 Рентгенофазовый анализ	138
4.2.2 Термический анализ литий-титановых ферритов.....	141
4.2.3 Исследование намагниченности насыщения	146
4.3 Технологическая схема получения литиевых ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия	147
Выводы по главе 4.....	150
Основные выводы.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	156
Приложение 1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Формирование отчета по фазовому составу»	168
Приложение 2. Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в ООО «НВП «ЭЧТЕХ».....	169
Приложение 3. Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в учебной и научной деятельности НИ ТПУ	170

Введение

Актуальность темы

Ферриты широко применяются в качестве магнитных материалов и являются ключевым элементом большинства современных радиотехнических, электронных и вычислительных устройств, включая литиевые ферриты, нашедшие широкое применение в СВЧ технике, а также в качестве катодов литиевых батарей.

Существует несколько способов получения ферритовых материалов, наиболее распространенным из которых является метод керамической технологии, основанный на твердофазном взаимодействии компактированных порошков при высокотемпературном нагреве. Однако в случае синтеза литиевых ферритов возможности данного метода ограничены низкой термостабильностью некоторых реагентов в исходной смеси и их неполной ферритизацией в результате нагрева до высоких температур. По этой причине возрастает вероятность появления побочных фазовых включений и снижение химической и структурной гомогенности продукта, что в свою очередь приводит к увеличению выхода бракованной продукции и снижению воспроизводимости свойств ферритовых материалов от партии к партии.

Стандартные методы решения этих проблем заключаются в использовании дополнительных технологических методов, включающих операции многократного помола, брикетирования и последующего обжига реакционных смесей. Вместе с тем такие подходы крайне трудоемки, энергозатратны и сложны в реализации за счет многократного увеличения промежуточных операций. Вдобавок увеличивается вероятность появления примесей (загрязнений) в реакционной смеси.

Именно поэтому в настоящее время ведутся поиски эффективных методов изготовления ферритовых материалов и изделий, позволяющие повысить степень гомогенизации и активность исходных реагентов в реакционных смесях, а также

интенсифицировать процесс получения ферритов.

К известным методам, которые позволяют увеличить гомогенизацию реакционных смесей можно отнести методы соосаждения солей или гидроксидов, распылительной сушки, криохимической кристаллизации и др. Однако, эффективность таких подходов ограничивается сложностью и малой перспективностью применения их для промышленного и (или) тоннажного производства. Поэтому эти варианты исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Одним из эффективных методов активации исходных реагентов непосредственно до операции обжига является метод механической обработки порошковых реагентов в высокоэнергетических планетарных мельницах. Было неоднократно показано, что данный метод позволяет значительно гомогенизировать и ускорить протекание твердофазных реакций сложных составов, включая ферриты.

В последнее время в качестве эффективного воздействия на свойства и структурное состояние широкого класса порошковых материалов все большую популярность приобретает радиационно-термический метод, суть которого заключается в нагреве порошковых материалов пучком высокоэнергетических электронов. Полученные ранее научные результаты показывают кратное увеличение скорости протекания целого ряда твердофазных реакций, в том числе и синтеза, при такой обработке материалов. При этом было установлено, что при нагреве материалов в пучке электронов существенно увеличивается реакционная активность твердофазной системы, что делает возможным существенно уменьшить температуру синтеза и время изотермической выдержки, повысить гомогенность конечного продукта, а также улучшить основные электромагнитные характеристики ферритов.

Есть все основания полагать, что в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий, включающих в себя предварительную механическую активацию смеси исходных реагентов в высокоэнергетических планетарных мельницах и последующий ее нагрев в импульсном пучке высокоэнергетических электронов, можно ожидать значительного увеличения

скорости твердофазных взаимодействий и, следовательно, эффективности получения ферритов по сравнению с «чисто» термическим и электронно-пучковым режимами нагрева.

Работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета.

Степень разработанности темы

Процессы твердофазных взаимодействий при получении ферритовых материалов в условиях традиционного термического нагрева и формируемые при этом свойства ферритов достаточно глубоко изучены. Перспективы применения механической обработки порошковых реагентов с целью ускорения физико-химических процессов при получении ферритов, также широко рассмотрены российскими и зарубежными учеными.

Известны труды ученых ИЯФ СО РАН, ИХТТ и МС СО РАН, НИТУ «МИСиС», НИ ТГУ по установлению и исследованию радиационных эффектов в неорганических материалах, включая ферриты, в условиях радиационно-термического нагрева. Большой объем работ в области получения литиевых ферритов в условиях радиационно-термического нагрева был выполнен в Томском политехническом университете. В основном эти исследования проводились для установления эффективности радиационно-термической интенсификации твердофазовых процессов синтеза и спекания по сравнению с чисто термической обработкой, и была показана высокая эффективность использования пучков ускоренных электронов с энергиями выше 1 МэВ для этих процессов.

Но, несмотря на все это, нами не обнаружены работы (за исключением наших) по изучению процессов синтеза ферритовых материалов, в т.ч. и литиевых ферритов, при комплексном высокоэнергетическом воздействии, включающем механическую активацию исходных реагентов и последующий обжиг в пучке высокоэнергетических электронов.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрено влияние последовательного высокоэнергетического воздействия на процесс получения литиевых ферритов,

которые являются важными функциональными материалами, в первую очередь в СВЧ технике.

Объекты исследования:

Литиевые ферриты состава LiFe_5O_8 , $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$

Предмет исследования:

Процессы фазо-структурообразования и физико-химические эффекты в литиевых ферритах при механической активации смеси исходных реагентов, при их обжиге в импульсном пучке высокоэнергетических электронов, а так же при последовательном сочетании указанных процессов.

Цель работы

Установление закономерностей формирования структурно-фазового и магнитного состояния литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия, основанного на последовательном использовании механической активации исходных реагентов и нагрева в пучке ускоренных электронов, и разработка технологических режимов получения гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов

Для достижения и выполнения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- установление закономерностей формирования структурных и реакционных свойств исходных порошков состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при механической обработке в планетарной мельнице с энергонапряженностью $g=60$ и разработка оптимальных режимов и условий этой обработки для реализации процессов получения литиевых ферритов;
- исследование механизма твердофазного взаимодействия в порошковых смесях $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий предварительной обработки;
- исследование фазовых превращений и магнитного состояния литиевых ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ при последовательных высокоэнергетических воздействиях в планетарной мельнице и в импульсном пучке электронов с энергией 2.4 МэВ;

- разработка и оптимизация технологических режимов получения литиевых ферритов состава $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ с использованием методов высокоэнергетических воздействий в планетарной мельнице и в импульсном пучке электронов с энергией 2.4 МэВ.

Научная новизна

- Выявлено, что механическая активация в планетарной мельнице с энергонапряженностью $g=60$ смесей исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению дефектного состояния порошков, а также к уменьшению размеров частиц и одновременному образованию из них плотных агломератов с большой поверхностью контакта между частицами реагентов. Данный эффект повышает реакционную активность ферритовых порошковых реагентов и снижает температуру реакции синтеза на 150-200 °С.

- Показано, что механическая активация приводит к увеличению насыпной плотности смесей исходных реагентов, что обеспечивает эффективность процесса получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков без использования технологической операции компактирования, используемой в традиционной технологии получения ферритов.

- Установлено, что процесс получения литиевых ферритов является двухстадийным и для его описания и изучения может быть использована диффузионная модель Гинстлинга-Бронштейна. При получении ферритов из механоактивированной смеси наблюдается снижение энергий активации процесса твердофазного взаимодействия с (250-290) кДж/моль до (60-70) кДж/моль и с (364-397) кДж/моль до (117-297) кДж/моль (в зависимости от состава ферритов) на первой и второй стадии, соответственно.

- Впервые установлен эффект интенсификации процесса образования ферритов заданного состава при комплексном использовании предварительной механической активации исходных реагентов и последующего нагрева в пучке электронов.

- Показано, что комплексное высокоэнергетическое воздействие механической обработкой и электронным пучком порошковых смесей приводит к снижению температуры и времени получения гомогенных по фазовому составу литий-цинковых и литий-титановых ферритов. При этом ферритовые порошки характеризуются высокими значениями удельной намагниченности насыщения.

Теоретическая значимость работы

Получены новые научные представления о процессах, протекающих при твердофазном синтезе литий-замещенных ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия, включающем механическую активацию смеси исходных реагентов и последующий обжиг в пучке высокоэнергетических электронов, в том числе о влиянии таких воздействий на фазовый состав, физико-химические свойства и гомогенность литиевых ферритов.

Практическая значимость работы

Разработаны технологические условия получения литий-замещенных ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию смеси исходных реагентов и последующий обжиг в импульсном пучке высокоэнергетических электронов, а так же предложена технологическая схема их получения, при которой температура обжига и время изотермической выдержки ниже по сравнению с термическим режимом обработки.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Проект № 14.В37.21.0435 «Разработка радиационно-термического метода получения наноструктурных ферритовых материалов для авиационной техники», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

2. Проект № 11.980.2017/ПЧ «Разработка научных основ и технологических процессов радиационно-термического твердофазного синтеза и спекания ферритовых материалов», государственное задание в сфере научной деятельности.

Методология диссертационного исследования

Основываясь на цели и задачах работы по изучению процессов получения литий-замещенных ферритов при комплексном высокоэнергетическом воздействии, была принята методология исследований, которая заключается в развитии гипотезы об интенсификации твердофазных взаимодействий в ферритовых порошках при использовании механической активации смеси исходных реагентов и последующего обжига в импульсном пучке высокоэнергетических электронов.

При этом предполагалось, что механическое измельчение смеси исходных реагентов в планетарной мельнице позволит получить порошки в высокодисперсном состоянии и высокой дефектностью, что увеличит их активность при дальнейших реакциях.

Также предполагалось, что быстрый разогрев материалов электронным пучком до относительно невысоких температур, меньших по сравнению с температурами, применяемыми в керамической технологии, позволит интенсифицировать процесс твердофазных взаимодействий в активном порошке за счет вклада дополнительного количества радиационных дефектов, создаваемых при радиационно-термическом нагреве.

В работе применялись следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод лазерной дифракции, сканирующая электронная микроскопия, метод гидростатического взвешивания, методы термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, термомагнитометрический метод, кинетический анализ процессов синтеза литий-замещенных ферритов, обработка статистических данных в соответствии с критерием Стьюдента.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Механическая активация смеси исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице при факторе энергонапряженности 60g в течение 60 минут приводит к увеличению их

реакционной активности, что проявляется в снижении температуры твердофазного взаимодействия между порошковыми реагентами на 150–200 °С.

2. Механическая активация порошковых смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению в 3–4 раза кинетических параметров, характеризующих процесс получения ферритов, а сам процесс удовлетворительно описывается диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна.

3. Нагрев смесей реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предварительно механоактивированных при $g=60$ в течение 60 минут, импульсным электронным пучком с энергией 2.4 МэВ, приводит к увеличению выхода ферритовой фазы соответственно $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ по сравнению с чисто термическим нагревом смеси из исходных или механоактивированных реагентов, а также по сравнению с нагревом в электронном пучке исходных реагентов, не подвергавшихся механической обработке.

4. Разработанная технологическая схема обеспечивает получение гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов с высокими значениями намагниченности насыщения при температуре нагрева 750 °С с длительностью изотермической выдержки 60 минут.

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, изготавливал образцы, планировал и проводил эксперименты, обрабатывал экспериментальные данные, проводил анализ полученных данных и делал выводы.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования проверенных вычислительных и измерительных методик, комплекса современных технических средств, выступлениями на международных

научных конференциях и публикацией научных статей в рецензируемых журналах.

Апробация результатов работы

Основные результаты, экспериментальных исследований представленных в работе, были опубликованы в российских и международных научных высокорейтинговых журналах, доложены и обсуждены на следующих международных научных конференциях: II Международная конференция школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее» (Томск, 2013); XX Юбилейная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2014); XI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014); XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015); Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР-2015» (Томск, 2015); X школа-конференция молодых ученых «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Севастополь, 2015); 4ая конференция центральной и восточной Европы по термическому анализу (Кишинев, Молдова, 2017); 12й европейский симпозиум по термическому анализу и калориметрии (г. Брашов, Румыния, 2018); XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах (Москва, 2018).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 29 работ, из них 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК, 13 публикаций в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 10 публикаций в сборниках трудов конференций, 1 свидетельство на регистрацию программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 170 стр. машинописного текста и состоит из 5 разделов: введения, анализа источников литературы, методической главы, двух

практических глав, в которых изложены результаты оригинальных исследований. Диссертация завершается основными выводами по работе. Содержит 94 рисунков, 17 таблиц, 3 приложения. Список литературы состоит из 131 наименований.

Глава 1. Анализ литературных источников

1.1 Обзор литературных данных по физико-химическим свойствам ферритов и технологии их изготовления

1.1.1 Физико-химические свойства феррошпинелей

Ферриты представляют собой полупроводниковые магнитные материалы, которые основываются на соединении трехвалентного оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов [1]. Характерной структурой многих ферритов является структура типа шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$). Кристаллическое строение феррошпинелей описано в работах Брегга, Барта и Позняка, Вервея и Хельмана [2,3]. Химическую формулу феррошпинелей можно представить общей формулой $(Me_2^{y+}O_y^{2-})_{x/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_z$, где Me – ион металла, y – валентность металла, x и z – целые числа. Ферриты с такой структурой записываются в виде $MeFe_2O_4$ [4], где Me – ион металла с валентностью 2 и со значением ионного радиуса в диапазоне 0,6 - 0,9 Å, а ионы железа являются трехвалентными.

Для простых феррошпинелей ионы Me^{2+} представлены в виде одного из ионов металлов Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} [5] или комбинации этих ионов. Так же к простым феррошпинелям относятся соединения, в которых Me содержит комбинацию ионов, средняя валентность которых равна двум, как например, в литиевом феррите ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$), где ион лития одновалентен, а железо имеет валентность 3+.

Кристаллическую структуру феррошпинели можно рассмотреть с позиции теории плотнейших упаковок. Анионы кислорода O^{2-} образуют плотную гранцентрированную кубическую упаковку. В промежутках между ионами кислорода определенным образом расположены катионы металлов Me^{2+} , Fe^{3+} (рисунок 1.1). Элементарная ячейка шпинели содержит восемь формульных единиц $MeFe_2O_4$, при этом ионы кислорода образуют 32 октаэдрических и 64

тетраэдрических положения. Из общего числа этих 96 положений катионами заняты только 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических [3,4, 6].

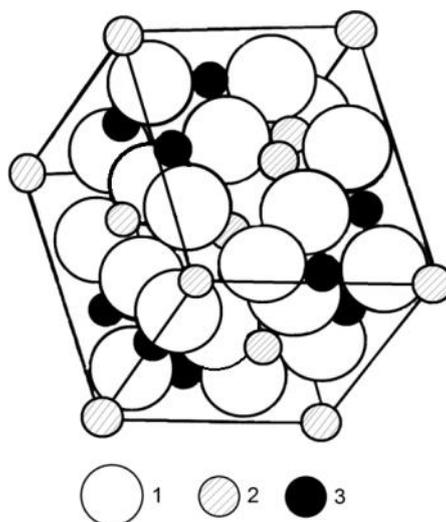


Рисунок 1.1 – Расположение ионов в элементарной ячейке шпинели:

1 – ионы кислорода; 2 – ионы металла с валентностью 2+; 3 – ионы металла с валентностью 3+

В зависимости от того как распределены катионы в ячейке, феррошпинели можно разделить на следующие виды:

- структура нормальной шпинели; в этом случае ионы Me^{2+} расположены в тетраэдрических положениях (А - положения), а ионы Fe^{3+} - в октаэдрических.
- структура обращённой шпинели; в данном случае в тетраэдрических положениях располагается одна половина ионов Fe^{3+} , а вторая половина этих ионов и ионы Me^{2+} расположены в октаэдрических положениях (В - положения).

На расположение ионов по А – и В – положениям решетки феррошпинели влияет множество различных факторов [7-11], например:

1) *Ионный радиус.* Тетраэдрические междуузлия имеют меньшие размеры, чем октаэдрические, поэтому отсюда следует, что заполняться они будут преимущественно ионами с меньшим радиусом. Трёхвалентные ионы чаще всего имеют меньший ионный радиус по сравнению с двухвалентными ионами. Следовательно, трехвалентные ионы, в основном, предпочитают располагаться в тетраэдрические положениях, что приводит к обращённой структуре.

2) *Электронная конфигурация.* Кристаллическое поле имеет разную

симметрию в окта - и тетраэдрических положениях. В кристаллическом поле более энергетически выгодное распределение заряда катиона определяется соответствием симметрии поля с симметрией электронной оболочки иона. Ионы металлов Li^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} с наружной электронной оболочкой инертного газа и ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} со сферически симметричной $3d^5$ - оболочкой не имеют предпочтения к какому либо междоузлию.

3) *Электростатическая энергия.* Согласно принципу минимизации свободной энергии решетки наиболее вероятным является катионное распределение, при котором ионы с наибольшим положительным зарядом располагаются в октаэдрических узлах, а ионы с наименьшим положительным зарядом - в тетраэдрических положениях.

Стоит также отметить, что кристаллохимия феррошпинелей (характер химической связи, валентность катионов и симметрия их окружения) определяет их электрические, магнитные и другие свойства [12,13].

Между кристаллической структурой и магнитными свойствами ферритов существует тесная связь. Магнитные свойства феррошпинелей определены обменным механизмом взаимодействия между незаполненными $3d$ – уровнями со спиновыми магнитными моментами соседних катионов. Магнитные моменты феррошпинелей состоят из магнитных моментов ионов отдельных подрешеток, которые в свою очередь состоят из магнитоактивных катионов [3].

В ферритах существуют два типа таких подрешеток: подрешетка типа *A* (катионы занимают тетраэдрические положения) и подрешетка типа *B* (катионы занимают октаэдрические промежутки). Согласно теории *Нееля* [14-22], косвенное отрицательное обменное взаимодействие между электронами ионов в подрешетках типа *A* и *B* (с участием ионов кислорода) имеет разную величину и в результате антипараллельной ориентации магнитных моментов это приводит к образованию спонтанной намагниченности ферритов. Результирующим магнитным моментом соединения является разница между намагниченностью тетраэдрической и октаэдрической подрешеток (1.1):

$$\mu_r = \mu_{\text{окт}} - \mu_{\text{тет}} \quad (1.1)$$

Для изменения значения намагниченности в феррошпинелях в структуру вводят магнитные или диамагнитные ионы, у которых спиновый магнитный момент отличается от магнитного момента иона железа Fe^{3+} . Для того чтобы увеличить намагниченность насыщения вводят ионы, которые стремятся расположиться в тетраэдрических положениях в катионной подрешетке (Ga^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , In^{3+} , Cd^{2+}); а для уменьшения намагниченности вводят ионы, которые пытаются занять октаэдрические узлы в подрешетке (Cr^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Rh^{3+} , Sb^5) [23].

Направление вектора намагниченности в материале определяется такими факторами, как кристаллографическая магнитная анизотропия (K_1 и K_2), анизотропия в результате механических напряжений и магнитострикции (λ_{100} и λ_{111} для кубической системы), и т.д. Эти характеристики обуславливают размеры доменных стенок и доменов, что в свою очередь определяет форму петли гистерезиса, температурную зависимость магнитных характеристик, динамику процессов перемагничивания [3, 25-26]. Связь таких важных параметров, как начальная магнитная проницаемость μ_0 и коэрцитивная сила H_c , определяется формулами (1.2-1.3):

$$H_c \approx K_0 / \mu_s \quad (1.2)$$

$$\mu_H \approx \mu_s^2 / K_0, \quad (1.3)$$

где $K_0 = K_1 + \delta_s \cdot \sigma$ – константа эффективной анизотропии, δ_s – магнитострикция насыщения, σ – величина упругих напряжений в решетке феррита [23, 39, 40].

Из чего следует, что магнитные свойства в бездефектных феррошпинелях могут быть определены химическим составом и характером распределения катионов по подрешеткам, а также примесями, которые содержатся в веществе. Таким образом, при получении феррошпинелей возможность загрязнения

вещества примесями должны быть минимизированы, а так же выполнены условия для максимального равновесного распределения катионов в подрешетках [41, 42].

Преимущественным способом электропереноса в феррошпинелях является механизм электронной проводимости, невзирая на ионный характер химической связи.

В наибольшей степени правильным описанием электропереноса в ферритах является модель прыжковой проводимости, которая рассматривается в работах Вервея [43, 44].

В поликристаллических ферритах механизм электропроводности усложняется наличием межзёренных границ. Для определения диэлектрических свойств феррошпинелей в переменном электрическом поле была создана модель зёрен и прослоек, в соответствии с которой низкоомные зёрна разделены высокоомными межзёренными границами [3]. Позже данная модель использовалась для объяснения процессов электропереноса в керамических *Li-Ti* феррошпинелях [45-46]. Ожидалось, что процесс хемосорбции дополнительного количества кислорода на поверхности зёрен вызовет изгиб потенциальных зон и, как результат приведет к формированию межзёренного потенциального барьера, величина которого соответствует энергии активации проводимости.

Большое количество различных электрических и магнитных свойств ферритов привлекает особый интерес, но технологически всегда необходимо учитывать важную химическую особенность ферритов. Ферритовые материалы зачастую содержат фазы переменного состава, включающих кислород, и постоянно взаимодействующих с газовой средой [4]. В результате чего фазовая гомогенность шпинельных соединений крайне неустойчива, и зависит от ряда параметров: температуры, давления кислорода и т.д.

При взаимодействии феррошпинелей с окружающей средой при конкретной температуре существует единственное значение парциального давления кислорода, при котором система будет находиться в равновесном состоянии и которое определяется выражением [47,48]:

$$P_{O_2} = \left(-\frac{\mu_{O_2}^1 - \mu_{O_2}^2}{RT}\right), \quad (1.4)$$

где $\mu^1_{O_2}$ - химический потенциал газообразного кислорода; $\mu^2_{O_2}$ - химический потенциал чистого кислорода при $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$. В условиях равновесия $\mu^1_{O_2} = \mu^2_{O_2}$. Таким образом, для сохранения фазовой гомогенности феррошпинели необходимо поддерживать равновесное парциальное давление кислорода при определенной температуре. Связь между парциальным давлением кислорода и температурой [49]:

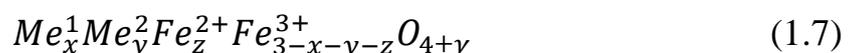
$$\ln(P_{O_2}) = f(T^{-1}) \quad (1.5)$$

Соответственно, когда происходит удаление кислорода из решетки феррошпинели, стехиометрический состав нарушается. Такое отклонение можно характеризовать с помощью параметра γ , который определяется по уравнению и принимает отрицательное значение в данном случае [50, 51]:

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{3}{4} \pm \gamma, \quad (1.6)$$

где n_k и n_a – количество катионов и анионов в феррите. Данный параметр есть функция парциального давления кислорода в газовой среде и температуры и характеризует, как электрические, так и магнитные свойства феррошпинели и не зависит от исходного состава порошковой смеси.

В основном состав феррошпинелей можно представить формулой:



Значения величин x , y , z , γ определяются электромагнитными свойствами ферритов, а исходный состав порошковой смеси определяется значениями

величин x , y , z , но определенно предугадать электромагнитные свойства феррошпинелей данные по кристаллохимическому составу не могут. Это ограничение обуславливается присутствием различного рода дефектов в кристаллической структуре [52].

В неравновесном состоянии происходит удаление кислорода из феррита, тем самым образует недостаток ионов металла, и атомы металлов попадают в нешпинельные положения. В процессе удаления кислорода образуется, в основном, фаза монооксида железа FeO (вюститная фаза) [4]. Вместе с катионными, так же вероятно создание и анионных вакансий при состоянии стабильности феррошпинели [48].

Если равновесное значение давления кислорода меньше его значения парциального давления, то будет происходить достраивание кислородной подрешетки. Таким образом, на четыре иона кислорода, внедренных в феррошпинель, формируется три катионных вакансии. Накопление вакансий, которое вызвано избыточным растворением кислорода в феррошпинели, приводит к уменьшению энергии связи кислорода с металлом, таким образом, что при концентрации дефектов выше предельного значения структура шпинели разрушается и формируется фаза Fe_2O_3 (гематитовая фаза) [53].

Ферриты, используемые в промышленности, на практике – это шпинели которые являются сложными химическими соединениями:



где $\sum_{i=1}^i x_i k_i = 8$; $\sum_{i=1}^i n_i = 3$.

Фазообразование соединений с однофазной структурой происходит вследствие того, что феррошпинели формируют друг с другом ограниченные ряды или непрерывные твердых растворов [43, 48, 51]. Однако в процессе термического нагрева, изотермической выдержки и в процессе охлаждения (при операции спекания), любая изначально гомогенная система испытывает фазовые переходы в зависимости от наличия газов (восстановителей) и значения парциального давления кислорода в газовой фазе. Вид переходов определяется исходя их фазовых диаграммам, которые известны для большинства ферритообразующих

систем [4]. Особо сложные фазовые переходы наблюдаются в системах с содержанием ионов марганца. Таким образом, марганецсодержащие феррошпинели синтезируют в хорошо контролируемых средах с определенным значением давления кислорода на каждом этапе ферритизирующего обжига [4, 49, 52]. Получение феррошпинелей без марганца можно осуществлять в воздушной среде, исключая попадания в атмосферу печи газов-восстановителей (CO , H_2 и т.п.) [54].

1.2 Основные методы синтеза ферритовых материалов

Главная задача при создании оптимальной технологии ферритов заключается в получении материалов с заданными, воспроизводимыми и однородными электромагнитными свойствами при минимальных затратах на сырье, оборудование, электроэнергию и рабочую силу при максимальном выходе конечного продукта.

1.2.1 Керамическая технология

Самым распространенным и доступным и простым для проведения методом твердофазного синтеза является метод механического смешивания смеси исходных реагентов при их одновременном измельчении (исходные реагенты выбираются с точно заданным элементным составом и в наиболее доступной химической форме). После чего производится термическая обработка смеси исходных реагентов – *керамическая технология* [23]. При ферритообразовании из оксидных фаз в качестве исходных реагентов обычно выступают простые окислы и/или карбонаты элементов – катионообразователей, которые содержатся в конечной фазе. При использовании карбонатов, вместо оксидов суть керамической технологии остается неизменной, вследствие того, что реакция разложения карбонатов протекает при более низких температурах, чем температура реакции ферритообразования, в которой взаимодействуют только окислы металлов [55].

Керамическая технология реакций твердофазного синтеза состоит из следующих этапов:

- Анализ исходных оксидов;
- Расчёт состава исходной смеси и взвешивание реагентов;
- Совместное смешение и помол (мокрый или сухой)
- Сушка (если требуется);
- Брикетирование или гранулирование;
- Предварительный обжиг (ферритизация);

Основным недостатком керамического метода является необходимость длительного и тщательного помола и смешения исходных оксидов для получения смеси высокой однородности. Из-за низкой однородности исходной смеси часто используют длительные и многократные операции помола и измельчения, что может привести к намолу материала мельницы и попадание его в реакционную смесь. Но одним из более значимых недостатков керамического метода является вероятность включения в конечный продукт частиц исходных оксидов, которые не успели до конца прореагировать, а также включения промежуточных фаз.

Увеличение степени разнотерности микроструктуры, приводит, к ухудшению магнитных свойств [4, 56, 57].

В реальности при производстве ферритовых материалов в крупных объемах все эти недостатки керамической технологии компенсируются её главным достоинством: малыми количествами газообразных, жидких или твердых отходов в сравнении с альтернативными технологиями синтеза, что делает данную технологию весьма привлекательной и эффективной, как в экономическом, так и экологическом плане. Поэтому можно сказать, что для керамического метода синтеза очень важным является определение свойств окислов, выступающих в качестве исходных реагентов. Поскольку технологические этапы керамической технологии не включают какую – либо самоочистку исходных реагентов в процессе синтеза (которая, напротив, присутствует при технологии соосаждения), то высокая химическая чистота исходных оксидов является обязательным

требованием для получения гомогенных ферритов [58].

1.2.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Одним из распространенных технологических методов твердофазного синтеза является *самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)* [59]. Данный метод был создан *А.Г. Мержановым и др.* для высокотемпературного твердофазного синтеза неорганических неметаллических соединений [60]. Данный метод позволяет реализовывать изготовление керамических материалов и изделий прямым синтезом неметаллов или металлов в среде газа в режиме горения, избегая этап изготовления керамических порошков и последующего компактирования. В основе метода лежат сильноэкзотермические реакции, в результате которых происходит выделение теплоты, которая может расходоваться на нагрев реакционной зоны и последующий синтез продуктов реакции. Отличием *СВС* как метода является отсутствие побочных продуктов при протекании реакции синтеза. Тем самым позволяя получать конечные продукты высокого качества при полном превращении исходных реагентов. К плюсам данного метода *можно отнести* малые внешние энергетические затраты и простота оборудования, высокая скорость технологического процесса, высокая производительность метода, чистота конечных продуктов [61, 62].

К одним из многообещающих методов синтеза сложных соединений можно отнести технологию синтеза путем *микроволновым нагревом* исходных смесей [63]. В данном методе микроволновым излучением является неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 *МГц* до 30 *ГГц*. Микроволновый нагрев имеет ряд положительных преимуществ: быстрота и безинерционность нагрева, отсутствует контакта нагревательного элемента и нагреваемого тела, однородность по всему объему при нагреве материала, возможность селективного нагрева исходных реагентов смеси и высокий коэффициент выхода продукции с заданным фазовым составом [64].

1.2.3 Методы химической гомогенизации

Одним из простейших методов, который позволяет получать высокогомогенные и однородные смеси реагентов, является *совместное соосаждение* требуемых компонентов заданной массы из раствора легкорастворимых солей в форме нерастворимых или малорастворимых гидроксидов, карбонатов и оксалатов [19]. При этом используют раствор солей в соотношении, требуемом для получения феррита определенного химического состава. В раствор добавляют осадитель (аммиак, щелочь), в результате чего происходит совместное осаждение продуктов реакции. Полученный осадок отмывают от раствора, проводят операцию высушивания, а затем подвергают термообработке. Вещества полученные в процессе смешения солевых растворов и дальнейшего осаждения отличаются высокой степенью гомогенности. Описанный выше метод синтеза успешно применяется в различных областях производства и науки при синтезе новых соединений, при введении малого количества легирующих или уплотняющих примесей [65].

Одним из направлений метода соосаждения солей является *способ совместного осаждения гидроокисей* [66]. Исходные водные растворы каждого катиона соединяют в определенных количествах, таким образом, чтобы в растворе создавалось требуемое соотношение катионов. Пористость микроструктуры феррошпинели, полученной по такой технологии (соосаждения), будет определяться анионами солей, которые выступали источником катионов [67].

К данной группе методов так же относится процесс *эмульсионного соосаждения* [68, 69]. В качестве исходного раствора используют водный раствор сульфатов заданного феррита, и соответствующий ему водный раствор карбоната, затем отдельно эмульгируются в керосине. Данный метод характеризуется лучшей плотностью и гомогенностью конечных продуктов в сравнении с описанным выше методом соосаждения.

Чтобы добиться большей однородности и высокой дисперсности солевого раствора используют метод, в основе которого лежит распыление исходных растворов в поток горячего газа (*распылительная сушка*) [66, 69]. Метод основывается на том, что исходный солевой раствор, который с помощью ультразвукового распылителя превращают в состояние аэрозоля со средним размером частиц 0.4 – 0.9 мкм. Затем аэрозоль транспортируется газом – носителем в объем рабочей камеры, в которой осуществляется мгновенное (полное или частичное) разложение частиц, а образовавшийся в процессе оксидно – солевой продукт, осаждается на фильтре. За счет быстрого получения конечного продукта, гомогенного по фазовому составу, исключаются такие недостатки технологии, как загрязнение раствора материалами камеры и примесями CO₂, которые исключаются с помощью большого объема газа-носителя.

Похожие с получаемыми при распылительной сушке по дисперсности и однородности порошки солей могут быть получены с помощью криогенного метода (*сублимационная сушка*) [70, 71]. Метод заключается в получении высокогомогенного и дисперсного раствора солей (а далее и оксидного) исходных реагентов за счет быстрого замораживания тонко распыленного солевого раствора (создание криогранулята) с последующим сублимационным удалением воды. При нагреве соль путем разложения превращают в окись. Полученное таким образом вещество используют для синтеза ферритов горячим прессованием. Применение данного метода позволяет получать высокодисперсные и гомогенные по составу исходные реагенты, что в свою очередь позволяет получать керамические фазы, которые трудно синтезировать другими методами.

Золь – гель – метод является одним из методов для создания гомогенных промежуточных фаз, в результате чего исходный гомогенный жидкий раствор превращается в аморфный гель [72]. Он используется при изготовлении высокогомогенных керамических изделий с малым количеством легирующей примеси. Данный метод имеет несколько разновидностей: метод гелеобразования и метод упаривания водных растворов. [58].

Еще один способ изготовления высокодисперсных твердых исходных

растворов для реакции синтеза основывается на процессе *кристаллизации из смеси твердых растворов солей*, которые содержат элементы и образуют конечный продукт синтеза. Данный метод получения твердых смесей для получения высокоомогенных материалов различных феррошпинелей с заданными свойствами был создан *К.Г. Хомяковым и Ю.Д. Третьяковым* [73 - 75].

1.3 Кинетическое описание твердофазных реакций

Исследование кинетических закономерностей процесса твердофазного синтеза направлено на решение двух задач [76]:

- 1) экспериментальное установление скорости (степени) превращения реагентов, которое зависит от начальных условий протекания реакций и установление математической модели, описывающей установленную зависимость;
- 2) По определенной математической модели расчет кинетических параметров реакции.

Отличительная черта твердофазных реакций основывается на образовании реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Общая толщина и протяженность реакционной зоны может быть различной и зависеть, как от природы исследуемого процесса, так и от условий его осуществления. Тенденция исходных реагентов к взаимному взаимодействию влечет за собой расширение реакционной зоны, а изменение степени смешения реагентов приводит к изменению протяженности реакционной зоны на несколько порядков. Последнее утверждение характерно, как для реакционных смесей полученных механическим смешением, так и для методов химической гомогенизации, которые включают: кристаллизацию солевых твердых растворов, соосаждение и криохимический синтез.

Любой гетерогенный химический процесс можно разбить на несколько этапов:

1. *Процесс диффузии* реагентов к реакционной зоне, которая находится на

поверхности раздела фаз.

2. Процесс *активированной адсорбции* частиц исходных реагентов на поверхности раздела фаз.

3. Процесс *химического превращения* ранее адсорбированных частиц.

4. Процесс *десорбции* продуктов реакции.

5. Процесс *диффузии* продуктов реакции из реакционной зоны.

Первый и последний этапы соответственно называются диффузионными, а этапы 2, 3 и 4 – *кинетическими*. Ввиду того, что каждый из представленных этапов может быть лимитирующим, то и скорость гетерогенных химических реакций представить в виде универсального уравнения не представляется возможным. Чаще всего скорость протекания гетерогенных реакций при низких температурах определяется с помощью кинетических этапов. Так называемая *кинетическая область* гетерогенного процесса. Скорость протекания реакций в этом случае сильно зависит от значения площади поверхности раздела фаз и температуры; при этом порядок гетерогенной реакции может быть любым. Скорость протекания процесса при высоких температурах определяется диффузионной скоростью (диффузионная область), которая характеризуется обычно реакцией первого порядка и слабой зависимостью скорости гетерогенного процесса от площади раздела фаз и температуры процесса.

Преимущественно твердофазные реакции оказываются реакциями сложного типа и состоят из нескольких простых реакций. Соотношение между различными простыми стадиями может изменяться в зависимости от условий протекания общей реакции. Стадия, которая имеет наименьшую скорость реакции по сравнению с другими стадиями, называют лимитирующей. Остальные быстропротекающие реакции, в сравнении с лимитирующей, очевидно, осуществляются при равновесных или квазиравновесных условиях.

При проведении экспериментов в изотермических условиях, конечным результатом является получение кривой (кинетическая кривая) описываемой функцией $a = f(\tau)$. Зачастую, основную часть кинетической кривой часто выражают через уравнение вида $a = k \tau^n$, где n может меняться в широком

диапазоне. Значение параметра n не соответствует с порядком реакции, вследствие того, что концентрация исходных реагентов в реакционной смеси не является только лишь функцией от времени, а может изменяться дискретно в объеме всей системы.

Кинетические данные могут обрабатываться математически двумя методами [77]:

- 1) Установлением уравнения, которое лучшим образом описывает эксперимент, параметры которого не имеют определенного физического смысла;
- 2) Применением набора кинетических уравнений, которые основаны на моделях взаимодействия между твердыми телами. Параметры данных уравнений связаны с природой происходящих процессов.

Рассмотрим подробнее второй метод [4]. В соответствии с предположением о природе лимитирующих стадий процессов взаимодействия твердых тел, модели взаимодействия можно разделить на три группы. В качестве лимитирующих стадий рассматриваются:

- a)* объемный процесс диффузии смеси реагентов через слой продукта реакции (взаимную или одностороннюю);
- б)* процесс взаимодействия смеси исходных реагентов в реакционной зоне на границе раздела фаз;
- в)* формирование и рост зародышей конечной фазы (продукт реакции).

(a) Наиболее универсальными моделями, с помощью которых можно описать кинетику ферритообразования, являются диффузионные модели [78]. Продвижение реагента или составляющих его компонентов к реакционной зоне или удаление продуктов от реакционной границы определяет общую скорость диффузионно - контролируемой реакции. Во многих вызывающих интерес системах продукт реакции формируется в области контакта между частицами реагента и в случае если полученный продукт имеет малую подвижность, то он остается на месте. Следовательно, транспортировка реагентов осуществляется через слой продукта реакции в случае продолжения протекания реакции. При этом скорость реакции будет контролироваться за счет переноса компонентов реагента

через слой образовавшегося продукта реакции. Таким образом, трудности, возникающие при экспериментальном измерении параметров «степень превращение-время», при взаимодействии между твердыми телами снижают точность кинетического анализа.

Так как образование слоя конечного продукта приводит к уменьшению эффективного контакта между реагентами, то в реакции вида «твердое тело - твердое тело» формирование зародышей при температурах, подходящих для исследования реакции в объеме, оканчивается довольно быстро, что приводит к уменьшению скорости реакции. Наряду с замедлением протекания реакции, кинетические параметры вследствие роста толщины слоя конечного продукта непосредственно можно определять формой частиц реагента.

С учетом граничных условий ($x=0$ при $\tau=0$) и принимая во внимание гипотезу о существовании в любой точке реакционной зоны локальных термодинамических равновесий, получено следующее уравнение (1.9):

$$x^2 = 2 \cdot k_0 \cdot D_0 \cdot t = k_g \cdot t \quad (1.9)$$

где x – толщина слоя продукта, t – время, D_0 – коэффициент диффузии частиц, лимитирующего процесс, k_0 – константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса, а k_g – константа скорости параболического роста продукта.

1.3.1 Модель Яндера

Для того чтобы использовать уравнение (1.9) для описания кинетических процессов в порошкообразных системах, Яндер рассмотрел модель [79], которая основывается на следующих утверждениях (рис. 1.2):

1) частицы реагента A состоят из одинаковых по диаметру частиц сферической формы с начальным радиусом R_0 ;

2) реагент B , ввиду высокого значения поверхностной диффузии, стремительно формирует сплошной слой конечного продукта реакции на поверхности частиц реагента A ; это гипотеза подтверждается в том случае,

если отношение R_A/R_B довольно велико, и реагент B находится в избытке по отношению с реагентом A ;

3) Односторонняя диффузия, при которой процесс твердофазного взаимодействия будет лимитироваться объемной диффузией реагента B через слой продукта реакции к реагенту A ;

4) слой продукта реакции не формирует твердых растворов с компонентами реакции;

5) соотношение объема прореагировавшего материала к объему продукта реакции стремится к единице;

6) коэффициент диффузии переносимых частиц не меняется с течением времени, а активность реагентов остается неизменной на границе реакционного слоя;

7) Изменение толщины слоя продукта по времени происходит по параболическому закону.

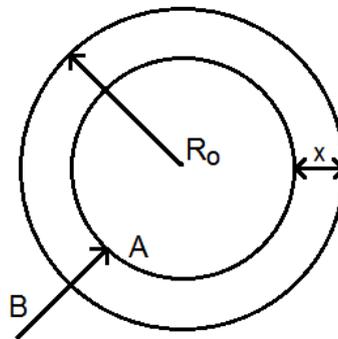


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение протекания твердофазной реакции по модели Яндера, где x – толщина слоя продукта; R_0 – начальный радиус зерна покрываемого компонента A

В виду изложенных гипотез Яндером было предложено уравнение:

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2 \cdot k_0 \cdot D_0 \cdot t}{R_0^2} = k_{\text{ян}} \cdot t \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) принято называть уравнением Яндера. В кинетическом анализе это уравнение используется когда необходимо описать процессы с малыми степенями превращения $\alpha \leq 0.2-0.4$.

1.3.2 Модель Гинстлинга-Броунштейна

Ограниченная возможность применения уравнения Яндера привела к появлению новых диффузионных моделей. Одной из таких моделей является модель Гинстлинга-Броунштейна [80]. Данная кинетическая модель включает все гипотезы Яндера, кроме утверждения, в котором говорится, что рост толщины слоя продукта происходит по параболическому закону. На рисунке 1.3 схематически объясняется данная модель, в которой скорость роста толщины слоя продукта при односторонней диффузии ($B \rightarrow A$) в сферическом зерне выражено уравнением (1.11):

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_0 \cdot \frac{R_0}{x \cdot (R_0 - x)} \quad (1.11)$$

Проинтегрировав уравнение (1.11), получим уравнение (1.12):

$$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{2k_0}{R_0^2} = k_{г-б} \cdot t \quad (1.12)$$

в литературе известно, как уравнение Гинстлинга-Броунштейна.

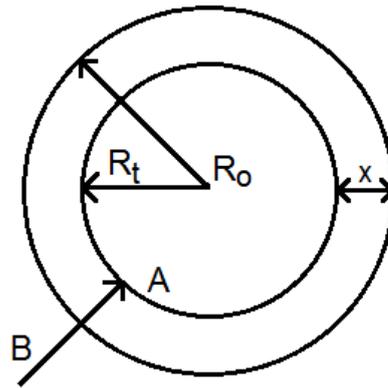


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение твердофазной реакции согласно модели Гинстлинга-Броунштейна, где x – толщина слоя продукта; R_0 и R_t – радиус частиц компонента А в начальный момент времени и в момент времени t соответственно

Картер [81] усовершенствовал рассмотренную модель, учитывая, что эквивалентные объемы продуктов реакции и покрываемого реагента различаются. Схема, изображенная на рисунке 1.4, показывает механизм взаимодействия, который был предложен Картером.

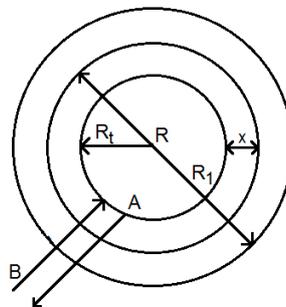


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение твердофазной реакции по Картеру, где R_0 – начальный радиус частиц компонента А, R_t – радиус частиц А, которые не прореагировали к моменту времени t , R_1 – радиус частицы, которая состоит из непрореагировавшего к моменту времени t компонента А и продукта реакции

Уравнение, известное как уравнения Картера-Валенси (1.13), в ряде случаев затруднительно применять в кинетическом анализе в виду отсутствия данных, которые требуются для расчета параметра z .

$$F(\alpha) = \frac{y}{y-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(y-1)]^{2/3}}{y-1} = \frac{2 \cdot k_0 \cdot D_0 \cdot t}{R_0^2} = k_{\text{кар-вл}} \cdot t, \quad (1.13)$$

где y – отношение эквивалентных объемов продукта и покрываемого реагента, α – степень превращения.

(б) Модели, реакций, в которых лимитирующим фактором выступают процессы на границе раздела фаз в реакционной зоне [53].

Если процесс диффузии через слой конечного продукта протекает очень быстро, то локальное равновесие на границе раздела фаз будет отсутствовать, ввиду того, что компоненты реакции не успевают вступить во взаимодействие друг с другом, в результате чего скорость транспортировки частиц, в общем, будет ограничиваться взаимодействием на границе раздела фаз. В случае, когда фаза продукта не формирует непрерывного слоя по каким-либо причинам, то определяющей стадией будет являться химический процесс, протекающий на границе реакционной зоны. В результате скорость взаимодействия будет характеризоваться величиной доступной межфазной поверхности реагентов, и процесс будет являться топахимическим. На основе нижеизложенных утверждений получили кинетические уравнения, которые связывают степень превращения со временем процесса:

1) для скорости реакции контролирующим фактором является взаимодействие на границе раздела фаз;

2) поверхность компонента, не вступавшего в реакцию прямо пропорциональна скорости протекания реакции;

3) Каждая частица покрыта сплошным слоем конечного продукта, вследствие того, что формирование зародышей протекает практически мгновенно [4, 53].

Гипотеза о существовании локального термодинамического равновесия в любой точке реакционной зоны лежит в основе всех кинетических моделей, рассмотренных выше. Такая ситуация возможна при условии, что концентрация

неравновесных дефектов, которые обуславливаются термическим, механическим или химическим воздействием, крайне мала. На практике, в твердофазных реакциях нередко применяют порошкообразные компоненты, которые находятся в активном состоянии и имеют высокую степень концентрации неравновесных дефектов.

Наличие неравновесных дефектов приводит к значительному увеличению диффузионной подвижности составных частей решетки, что приводит к повышению скорости взаимодействия. В тоже время, термическая обработка, которая осуществляется в ходе протекания реакции, способствует устранению неравновесных дефектов; причем их концентрация уменьшается с течением времени при изотермическом воздействии. Таким образом, локальные равновесия отсутствуют и в объеме продукта, и на границе раздела фаз при протекании реакции в смеси с участием активных компонентов.

1.3.3 Модель Аврамы-Ерофеева

Данная модель основывается на том, что ограничивающей стадией твердофазного взаимодействия является формирования зародышей продукта реакции на активных центрах. В качестве активных центров выступают: точечные и поверхностные дефекты, кластеры, выходы дислокаций на поверхности кристалла. Есть немалое число кинетических моделей, которые связывают формирование зародышей и скорость их роста с кинетикой разнообразных твердофазных процессов.

Зачастую, при описании кинетики формирования зародышей используют уравнение Аврамы – Ерофеева (1.14) [82, 83]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_0 t^m), \quad (1.14)$$

где m – параметр, зависящий от механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии зародышей, k_0 – константа роста.

После двойного логарифмирования уравнение (1.14) имеет вид:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-\alpha}\right) = \ln k_0 - m \cdot \ln t \quad (1.15)$$

Широкое применение выражения (1.15) связано с простотой определения параметров k_0 и m . В тоже время применимость данного выражения не дает предпосылок для конкретных физических выводов, вследствие того, что при выполнении операции двойного логарифмирования происходит сглаживание отклонений экспериментальных данных от теоретической зависимости.

1.4 Механическая активация

В последнее время к одному из наиболее известных и перспективных способов синтеза сложных оксидов относят метод механосинтеза (МС). Данный способ изготовления наноразмерных порошков оксидных материалов в полной мере соответствует современному направлению развития науки и производства [84]. В тоже время твердофазные реакции взаимодействия, которые инициируются механическими воздействиями на исходные реагенты, стали предметом многочисленных исследований. Причина этого заключается, по все видимости в отличной перспективе использовать такие реакций в науке и технике, в частности при создании новых уникальных («сухих»), технологических методов обработки более экологически чистых и экономически более выгодных в сравнении с химическими методами.

К основным особенностям наноструктурных материалов относятся [85]:

1) при уменьшении размеров элементов сильно увеличивается влияние поверхностей раздела (количество приповерхностных атомов возрастает от долей процента до нескольких десятков процентов);

2) свойства поверхности раздела для наноструктурных материалов [86], зачастую могут сильно отличаться от таких же свойств для крупнокристаллических материалов;

3) размерные эффекты в наноструктурах могут иметь квантовый характер (когда размер области локализации свободных носителей становится соизмерим с длиной волны де Бройля).

Наибольшей степени хорошей эффективностью и экологической чистотой отличаются «сухие» методы, которые не требуют или используют по минимуму различного рода растворители для проведения химических реакций. В полной мере этим требованиям отвечает механохимический метод [87,88]. Метод основан на механической активации твердофазных реакций, которые протекают в ходе перемешивания и измельчения в шаровых мельницах планетарного типа. Стоит отметить, что механическая энергия, подводимая в процессе механической активации, нередко возбуждает химическое взаимодействие. Таким образом, в механохимии наиболее распространенной операцией является механическая активация.

Основными предпосылками к этому:

- В практическом плане: простота проведения экспериментов;
- Планетарные мельницы являются весьма распространенными и легкодоступными установками для проведения механической активации [61, 89].

При проведении операции механической активации происходит появление упругих напряжений в материале. Релаксация упругих напряжений будет осуществляться по различным механизмам ввиду анизотропии кристаллической решетки, особенностей в ионных и электронных свойствах и различий в энергии химических связей. К таким механизмам можно отнести колебательные возбуждения, электронные возбуждения и изменения степени ионизации химических связей, разрывы связей, перегруппировка атомов и миграция ионов и атомов. С помощью механической активации можно получать материалы с различными свойствами, изменяя характер и интенсивность, подводимой к твердому телу механической энергии.

К наиболее распространенному эффекту, который сопровождает механическую активацию материалов, относят разрушение кристаллов и кристаллитов, что в свою очередь приводит к уменьшению среднего размера

частиц материала. Процессы образования и накопления дефектов, а так же их распространение по материалу предшествуют процессам разрушения кристаллов и кристаллитов.

Методика механического помола хорошо проработана для изготовления нанопорошков различных материалов, в том числе измельчение оксидных соединений позволяет получать нанопорошки (со средним размером частиц 10-100 нм). Если требуется получить более мелкие, по размеру частицы, используются другие методы.

Основные задачи механической активации заключаются в следующем:

- задача процесса измельчения заключается в получении материала с наибольшей поверхностью порошка при минимальных затратах механической энергии;
- задача активации заключается в накоплении энергии путем накопления дефектности структуры или других изменениях в материале, позволяющие понизить в дальнейшем энергию активации процесса синтеза

Метод механической активации можно разделить на два вида: первый – это когда время механического воздействия на материал и формирования поля напряжений и его релаксация больше, чем время синтеза. Такой процесс обычно называют механохимическим. Второй – это когда, время синтеза больше, чем время механического воздействия на вещество и формирования поля напряжений; или в том случае, когда оба этих процесса разделяются во времени. В таком случае мы имеем дело с механической активацией [90].

Механическая активация сложнооксидных соединений, таких как феррошпинели является весьма трудоемким процессом. После механической активации таких соединений плотная подрешетка шпинели, состоящая из анионов кислорода, сохраняется. Главные изменения протекают в подрешетке, состоящей из катионов металлов. Эти изменения заключаются в перераспределении между октаэдрическими и тетраэдрическими положениями. Такие изменения в строении подрешетки приводит как к физическим, так и к химическим изменениям свойств феррошпинелей [90].

При термической обработке при температуре $500 \div 600$ °С к шпинели возвращаются ее начальные свойства, за счет того, что катионы металлов шпинели возвращаются в свои начальные позиции.

Отличительная черта химических реакций между твердыми телами заключается в том, что реакция протекает не по всему объему твердых веществ, которые вступают в химическое взаимодействие между собой, а в контактных областях между реагирующими частицами [80]. Таким образом, количество контактов между реагирующими частицами и их площадь контакта оказывают огромное значение на начальную стадию твердофазного синтеза. Следовательно, отсюда и возникает потребность в проведении процессов помола и смешения с целью предотвращения агрегации частиц одного и того же реагента, которая значительно снижает скорость твердофазной реакции. В основе механосинтеза лежит механическая обработка твердых тел, в результате чего происходит помол и пластическая деформация материала, значительно ускоряется процесс массопереноса и осуществляется смешение реагентов реакционной смеси на атомарном уровне и происходит активация химического взаимодействия твердых реагентов.

В результате механических воздействий на твердое вещество в приконтактных областях формируется поле напряжений. Релаксация поля напряжений происходит за счет выделения тепла, а так же в результате образования новых поверхностей, образования различного рода дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественно, направления релаксаций зависят от свойств твердых веществ, условий механической обработки, формы и размеров частиц. При увеличении мощности и времени механического воздействия создается плавный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, которая связана с пластической деформацией, диспергированием и разрушением вещества и формированием аморфных структур различной природы.

Механическое воздействие при помоле вещества является импульсным, таким образом, возникающее поле напряжений и дальнейшие релаксационные

процессы протекают не в течение всего времени воздействия частиц в барабанах активатора, а только в моменты соударения частиц вещества и в небольшой промежуток времени после соударения. Следовательно, при механосинтезе необходимо учитывать факторы формирования поля напряжений с течением времени и последующие релаксационные процессы. В тоже время механические воздействия являются не только импульсными, но и локальными, так как происходят не по всему объему вещества, а лишь в тех местах где формируется и в дальнейшем релаксирует поле напряжений.

Механический помол является наиболее действенным способом формирования больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, оксидов, керамики и т.д. В результате механического помола и механического сплавления можно достигнуть полной растворимости элементов в твердом состоянии таких элементов, даже таких у которых взаимная растворимость в равновесных условиях крайне мала.

1.5 Действие нагрева в пучке ускоренных электронов на процессы твердофазных реакций в ферритах

Основной составляющей многих технологий являются диффузионно-контролируемые твердофазные реакции. Большинство отраслей промышленности основываются на использовании или производстве материалов или изделий с помощью этого типа химических реакций. Наряду с этим, в диффузионно-контролируемых реакциях лимитирующая стадия согласована с диффузионным массопереносом реагентов через слой продукта реакций, а так же с преодолением энергетических барьеров, которые разделяют фазы гетерогенных систем и, следовательно, взаимодействие в твердой фазе относится к одним из самых медленных.

Классические методы интенсификации процессов в твердофазовых реакциях, связанные с увеличением температуры обработки, имеют

лимитирующие границы, которые обуславливаются термостабильностью обрабатываемого материала. Таким образом, создание методик по дальнейшему повышению эффективности твердофазовых реакций неуклонно связана с использованием нетрадиционных способов подачи энергии к реакционной зоне. Одним из наиболее перспективных способов активации твердофазовых реакций является воздействие на системы высокоэнергетическими пучками ионизирующих излучений. Преимущества такого способа заключаются в: безынерционности нагрева, избирательности локального перегрева фазовых границ, в увеличении диффузионной проницаемости среды за счет образования дефектов, в действие ионизирующего фактора.

Из всего разнообразия видов ионизирующих излучений в настоящее время наиболее часто применяют высокоэнергетические потоки ускоренных электронов [91, 92]. Во-первых, это связано, с высоким темпом развития в ускорительной технике, создаются новые и относительно небольшие, но мощные электронные ускорители типа ЭЛВ, ИЛУ и т.д. [93, 94]. Во-вторых, пучки электронов имеют:

- удобные геометрические характеристики пучка;
- широкий набор при регулировке режимов облучения;
- не формируют наведенной радиоактивности;
- в сравнении с другими установками по ионизирующему излучению имеют более низкую стоимость;
- имеют более высокий КПД преобразования электроэнергии в энергию электронного пучка.

Нагрев в пучке ускоренных электронов (радиационно-термический (РТ)) относят к одному из наиболее современных направлений применения электронных пучков в технологических целях. Основной особенностью такого нагрева заключается в комплексном воздействии, как мощных пучков электронов, так и высоких значений температур.

В настоящее время, осуществлен ряд твердофазовых превращений в неорганических материалах, основной особенностью, которых заключается в повышении скорости реакций, улучшении качества конечной продукции,

понижении температуры синтеза твердофазовых реакции с помощью нагрева в пучке ускоренных электронов [95 – 104].

Более детально, процессы нагрева в пучке ускоренных электронов были изучены при исследовании синтеза минерального сырья, оксидов и феррошпинелей. Интенсификация процессов в пучке ускоренных электронов была обнаружена при синтезе никелевых, бариевых и литиевых ферритов [95-100], а так же некоторых модельных оксидных соединений [101-102].

Активация процессов под воздействием электронных пучков наблюдается также при спекании порошковых ферритовых прессовок [96, 101]. В данном случае эффект от нагрева под пучком заключался в повышенной скорости уплотнения прессовок, в частности на ранних стадиях процесса спекания. В [103] выполнено исследование влияния технологических условий и режимов облучения в пучке электронов на характеристики прессованных порошков литий-титанового феррита. Спекание в пучке электронов позволило значительно сократить длительность процесса и получить требуемые выходные характеристики для поликристаллических ферритов. Также было установлено влияние процессов интенсификации на формирование магнитных характеристик феррошпинелей, как по предельным значениям, так и по времени.

При анализе литературных источников наблюдаются различия во мнениях мнения о механизме активации при нагреве в пучке электронов. К примеру, процесс активации синтеза ассоциируют со стимулируемым излучением, перезарядкой диффундирующих электронов, перегревом фазовых границ [97], каналированием катионов при упругом рассеивании электронов [93] и радиационным снижением активационного барьера тепловой энергии дефектов по Френкелю [105]. Такая разница в предложенных моделях свидетельствует о недостаточности экспериментального материала по данному вопросу.

В общем, можно прийти к выводу о существовании ряда физических явлений, к которым можно отнести – явление интенсификации процесса диффузионного массопереноса в кристаллических и керамических материалах в условиях облучения высокоэнергетическими пучками заряженных частиц;

высокой степени гомогенизации гетерогенных структур в радиационных полях. Так же, несомненно, установлено явление интенсификации процесса спекания феррошпинелей при комплексном воздействии интенсивных потоков ускоренных электронов и высоких температур.

Выводы по главе 1

Анализируя литературные данные можно сделать вывод, что к настоящему времени успешно решены главные кристаллохимические вопросы создания ферритовых материалов, т.е. выявлены основные закономерности, связывающие электрические и магнитные характеристики ферритов с их химическим составом и кристаллической структурой. Сформулированы принципы, которые характеризуют взаимосвязь свойств ферритов от их структуры, химического состава и способа их получения.

В литературных источниках показано, что в СВЧ электронике широко распространены литиевые ферриты. Высокие значение температуры и намагниченность насыщения и сравнительно малые значения константы анизотропии позволили создать ряд замещенных литиевых ферритов, нашедших применение в различных СВЧ и ВЧ устройствах.

Для данного класса феррошпинелей характерна повышенная термостабильность в рабочем интервале температур ($-60 \dots +85$ °C), а также малые значения коэрцитивной силы (не более 2,4 Э). Кроме того, замещенные литиевые ферриты вызывают интерес, как материалы для радиопоглощающих покрытий и наполнителей феррит-полимерных композитов, так же эти соединения вызывают интерес в качестве катодного материала в литий-ионных батареях, а так же в качестве материала для изготовления сенсорных элементов для газовых датчиков.

Надежная и эффективная работа устройств на основе литиевых ферритов определяет повышенные требования к качеству используемых в них магнитных элементов. Литиевые ферриты традиционно получают с помощью керамической

технологии. Однако керамический метод твердофазного синтеза, несмотря на то, что он является наиболее доступным и эффективным, как с экономической, так и экологической точки зрения имеет ряд существенных недостатков. К недостаткам этой технологии обычно относят необходимость длительного помола для достижения однородности реакционной смеси, а также вероятность включения промежуточных продуктов синтеза в состав спеченных изделий, что ухудшает магнитные характеристики материалов.

Эти факторы приводят к поиску и разработке различных некерамических методов получения ферритовых порошков, среди которых, например золь-гель технология, криохимический метод и другие, которые кратко были рассмотрены в литературном обзоре (см. раздел). Применение данных методов ограничено вследствие высокой стоимости прекурсоров и сложности технологических операций, а также неэкологичности производства. [106-109].

Так же можно рассмотреть другой подход к решению данной задачи, он заключается в использовании особых методов воздействия на твердофазные системы, которые позволяют проводить активацию исходных реагентов непосредственно в ходе проведения синтеза. Наиболее распространенными методами для повышения гомогенности материалов и ускорения реакции протекания твердофазного синтеза являются механическая активация исходных реагентов и радиационно-термический синтез (РТ синтез).

Важной особенностью механической активации является то, что каждая частичка порошкообразной многокомпонентной смеси находится в контакте не с одной и той же частичкой, как в случае твердофазного взаимодействия в порошках или таблетках, а периодически с разными частицами.

Все это в конечном итоге приводит к уменьшению числа промежуточных стадий, ускорению синтеза и повышению однородности получаемого продукта.

Имеются публикации [110-113] об успешном использовании этого метода для синтеза в многокомпонентных системах. В этих работах показано, что механическая активация исходных реагентов значительно увеличивает активность твердофазной системы. Это дает возможность понизить температуру синтеза и

время синтеза. Было показано, что скорость протекания реакции увеличивается за счет уменьшения среднего размера зерна кристаллитов и увеличения числа дефектов отдельных порошинок.

Однако при длительной механической обработке исходных реагентов данный метод имеет существенный недостаток. Механохимические воздействия приводят к загрязнению материала за счет истирания мелющих шаров и стаканов.

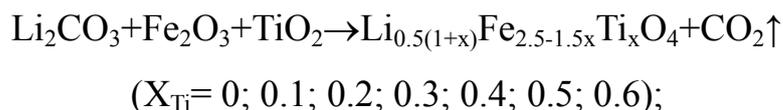
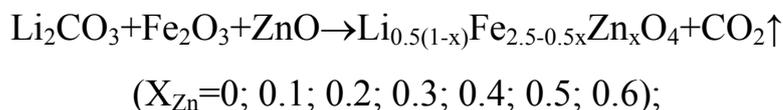
Поэтому наряду с вышеуказанным методом, все больший интерес исследователей вызывает метод воздействия на реакционную смесь мощного потока ускоренных электронов. Данный метод является наиболее близким к традиционной керамической технологии, который сохраняет ее достоинства и, наряду с этим, способен существенно ускорить твердофазные реакции [114-117]. Достоинства нагрева в пучке ускоренных частиц заключаются в высокой скорости нагрева веществ и низкой инерционности, в отсутствии контакта между облучаемым телом и нагревательным элементом, однородности нагрева вещества по всему его объему. Так же стоит отметить действие ионизирующего фактора, который создает возможность для дефектообразования и локального перегрева межфазных границ при обработке электронным пучком, что в свою очередь придет к снятию диффузионных затруднений. Причина перегрева межфазных границ заключается в стремлении электронных возбуждений, которые генерируются излучением, к преимущественно безызлучательной рекомбинации на дефектных участках кристаллической решетки [118].

Метод обработки в пучке заряженных частиц показал свои уникальные возможности при фазообразовании и спекании ряда сложнооксидных соединений [119–120].

Глава 2. Методика проведения экспериментов

2.1 Приготовление порошковых смесей и образцов

В качестве исходных реагентов для подготовки порошковых смесей были использованы: оксид железа (Fe_2O_3) марки ЧДА, карбонат лития (Li_2CO_3), монооксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2) марки ХЧ. Порошки исходных реагентов предварительно просушивались в сушильном шкафу при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$, в течении 4 часов. Соотношение исходных реагентов в порошковых смесях рассчитывались согласно следующим уравнениям:



Порошковые смеси взвешивались с использованием аналитических весов SHIMADZU. Предварительно исходные реагенты механически перемешивались в агатовой ступке путем 10-го протирания через сетку с ячейкой 80 мкм.

2.2 Методика механической обработки исходных реагентов в высокоэнергетической шаровой мельнице планетарного типа

В настоящей работе использовали шаровую мельницу планетарного типа АГО-2С для проведения операции механической активации исходных порошковых смесей (рисунок 2.1). Стаканы и шары диаметром 6 мм изготовлены из нержавеющей стали. Скорость вращения вала двигателя составляла 2220 об/мин (g60). Соотношение массы шаров и загружаемого порошка составляло 1:10. Время механической активации составило: 5 и 60 минут. Схема установки АГО-2С для механической обработки представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Внешний вид шаровой мельницы планетарного типа АГО-2С

Шаровая мельница планетарного типа АГО-2С состоит из нескольких элементов: корпус для установки барабанов – 4, барабаны – 5, 7 – трубки для подвода охлаждения. Внутри барабанов засыпают шары из нержавеющей стали, которые и являются мелющими объектами. На рисунке 2.2 показано устройство шаровой планетарной мельницы АГО-2С. Основные параметры мельницы представлены в таблице 1.

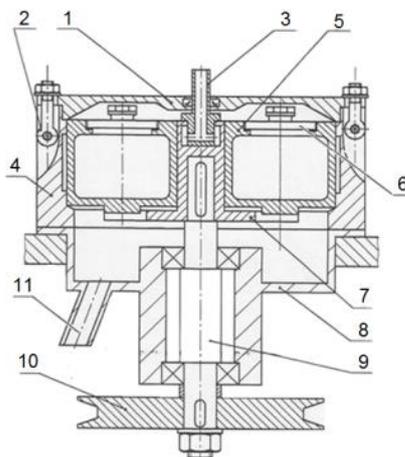


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение шаровой планетарной мельницы АГО-2С

1 – крышка мельницы; 2 – крепежные болты; 3 – трубка для подвода охлаждения;
4 – корпус мельницы; 5 – барабан; 6 – крышка барабана; 7 – полость водила; 8 –
стойка; 9 – вал; 10 – шкиф; 11 – слив

Таблица 2.1 – Параметры шаровой мельницы планетарного типа АГО-2С

Допустимое время непрерывной работы, мин.	30
Количество помольных барабанов, шт	2
Мелющие тела/диаметр, мм	Шары, 6...8 мм
Масса шаровой загрузки одного барабана, кг	0.15...0.2
Частота вращения вала электродвигателя, об/мин ¹	1395
Частота вращения барабанов в переносном движении, об/мин ¹	1290, 1820, 2220
Центростремительное ускорение барабанов в переносном движении, м/с ²	300, 600, 1000
Охлаждающая жидкость□	вода
Расход воды, л/мин	2

При вращении помольных барабанов вокруг своей и общей осей шаровой мельницы, помимо ударного воздействия создается и фрикционное взаимодействие между мелющими шарами и измельчаемыми порошками, что в свою очередь является причиной высвобождения большого количества механической энергии. Созданная механическая энергия лишь частично затрачивается на увеличение удельной поверхности измельчаемого материала. По большому счету высвобождение энергии приводит к увеличению внутренней энергии измельчаемого вещества. Шаровые мельницы планетарного типа, создают хорошее энергетическое воздействие на обрабатываемый материал.

2.3 Методики анализа структурных характеристик в порошковых материалах

2.3.1 Лазерная дифракция

Анализ частиц методом лазерной дифракции света используется для определения размера частиц, основывается на анализе профилей рассеяния света,

которые формируются при освещении исследуемых частиц лазерным излучением. С помощью данного метода, возможно, определить размер частиц в диапазоне от 0.1 до 8 мкм. Схематическое изображение прибора для анализа частиц методом лазерной дифракции изображено на рисунке 2.3.

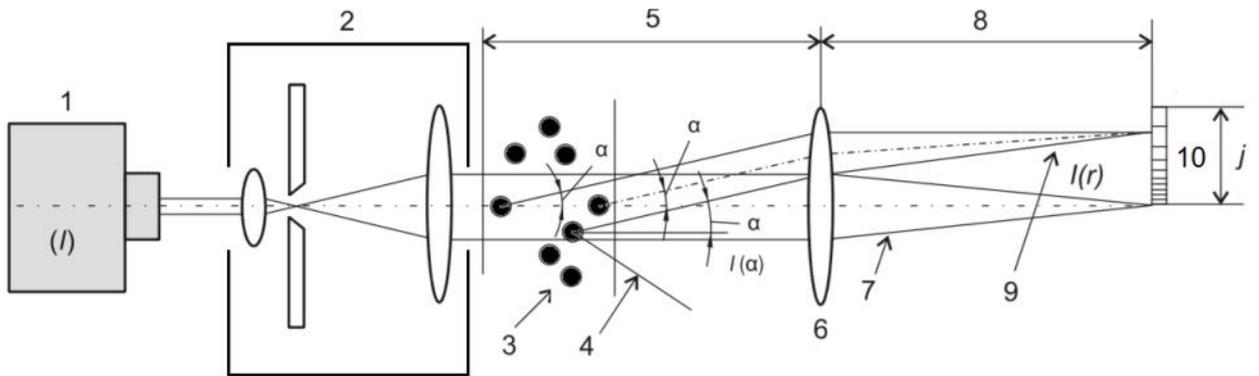


Рисунок 2.3 – Схема лазерного дифракционного анализатора

1 – блок лазерного излучения; 2 – блок-модуль обработки и формирования луча; 3 – исследуемые частицы образца; 4 – рассеянный свет; 5 – рабочее расстояние линзы; 6 – линза; 7 – прямой луч; 8 – фокусное расстояние; 9 – рассеянный луч; 10 – система многоэлементных детекторов

Прибор для лазерной дифракции состоит из нескольких основных элементов: блок лазерного излучения (лазер), блока подачи образца в систему измерения и многоэлементного детектора. В качестве источника излучения (лазера) используют газовые гелий-неоновые (He-Ne) лазеры, а в качестве приемника излучения – детекторы на основе многоэлементных кремниевых фотодиодных матриц. Измеряемые образцы доставляются в измерительную зону в виде струи воздуха, которая распыляет частицы образца, после чего частицы проходят через лазерное излучение и затем собираются специальным вакуумным приемником. Такой способ подачи исключает неравномерность потока и его загрязнение примесями.

При взаимодействии падающего луча света и частиц вещества происходит формирование профиля рассеяния света, с различными значениями

интенсивности света на разных углах. Суммарное распределение угловой интенсивности, которая состоит из прямого и рассеянного света, собирается при помощи линзы на многоэлементном детекторе. Вследствие чего линзой формируется профиль рассеяния света, не зависящий от положения частиц в луче лазерного излучения.

Значение угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения характеризуется типом лазера (его длиной волны), размером исследуемых частиц и их оптическими свойствами. Угловая зависимость и дальнейший анализ полученных результатов дает возможность довольно быстро определить средние размеры частиц и характеризовать их распределение по размерам (дисперсионный состав).

С помощью специального программного обеспечения и на основе выбранной оптической модели (зачастую используют полную теорию Ми или приближения Фраунгофера) производят определение распределения частиц по размерам по значениям угловой зависимости.

Результаты измерений, чаще всего представляют, как интегральное объемное распределение частиц по размеру рисунке 2.3.

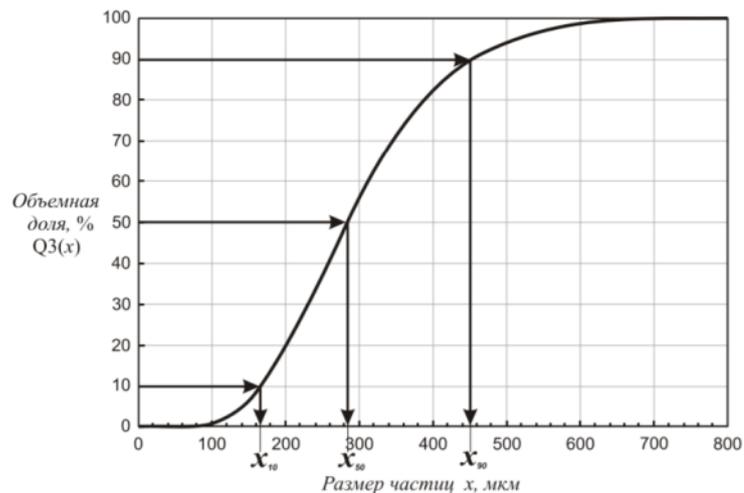


Рисунок 2.4 – Результат измерения в виде интегрального объемного распределения частиц по размеру

Величина x_m обозначает размер частицы, а m – процентное содержание

частиц с размером x и меньше. В качестве оценки обычно применяют такие параметры как X_{10} , X_{50} , X_{90} .

2.3.2 Рентгенофазовая дифрактометрия

В настоящей работе количественный фазовый анализ проводили с использованием метода полнопрофильного фазового анализа, который был основан на использовании программного комплекса POWDER CELL 2.5 [121]. В связи с этим, в работе применялся рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Швейцария). В качестве источника рентгеновского излучения применялась рентгеновская трубка с медным анодом, а в качестве приемника не упруго рассеянного излучения выступает полупроводниковый детектор с охладителем Пельтье (детектором Пельтье) разрешением 250 эВ. Для данного дифрактометра характерно высокое качество измерений так, как регистрируется почти 100% рентгеновского излучения, высокая скорость счета (до 50000 имп/сек), незначительный внутренний фон (ниже 0.1 имп/сек). Измерения дифрактограмм проводились в диапазоне углов: $2\theta = (10 \div 140)^\circ$ со скоростью сканирования 0,02 °/с.

Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Внешний вид дифрактометра представлена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Дифрактометр ARL X'TRA

Работа данного дифрактометра основана на геометрии «на отражение» в варианте $\theta - \theta$, т.е. и рентгеновская трубка, и детектор двигаются симметрично относительно измеряемого образца. Оптическая схема дифрактометра приведена на (рисунке 2.6). При работе по такой геометрии предметный столик расположен в горизонтальном положении и неподвижен. Это дает возможность сканировать жидкости и порошки.

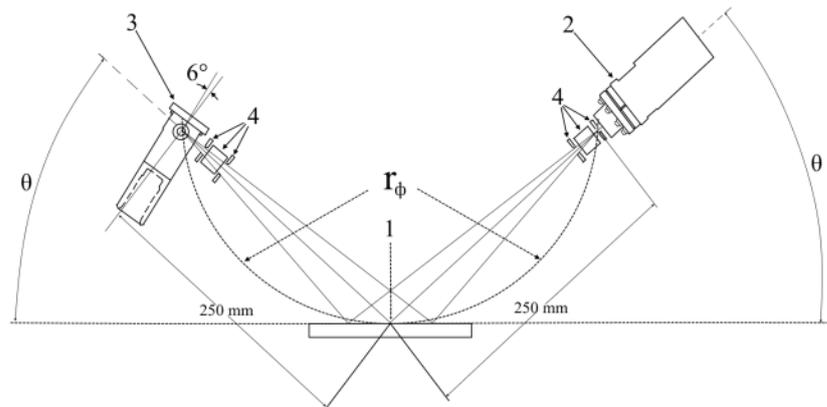


Рисунок 2.6 – Оптическая схема дифрактометра ARL X'TRA, где 1 – образец; 2 – детектор; 3 – рентгеновская трубка; 4 – щели ограничивающие размер пучка в горизонтальном и вертикальном положении; r_ϕ – радиус окружности фокусировки

В данной работе при анализе фазового состава порошковых смесей литиевых ферритов в программное обеспечение для полнопрофильного анализа закладывался дискретный набор фаз исследуемых порошков литиевых ферритов с различным содержанием легирующей примеси ($x=0-0.8$). Такой набор фаз при сканировании имитировал квазинепрерывное распределение шпинельных фаз, которые могут образовываться в порошковой смеси при получении ферритов. После наложения экспериментальной и расчетной рентгенограмм определяли концентрации фаз в порошковой смеси и параметры их кристаллических решеток. Далее, применяя зависимости параметров решетки литий-цинковых [123,124] и литий-титановых ферритов [125] от значения x , определяли количество легирующего компонента. Расчётные значения параметра x непосредственно являются средневзвешенными величинами, характеризующие распределение

шпинельных фаз в ферритовых системах. На рисунке 2.7 приведены графики зависимости параметра решетки ферритов от содержания цинка (рисунок 2.7, а) и титана (рисунок 2.7, б).

На рисунках 2.8-2.10 приведены дифрактограммы для литиевого феррита (рисунок 2.8), а также для литий-цинкового (рисунок 2.9) и литий-титанового (рисунок 2.10) ферритов. Литиевый феррит характеризуется наличием упорядоченной шпинельной фазы, поскольку отмеченные отражения при $2\theta \approx 15^\circ$, 23° и 26° соответствуют упорядоченному $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, при котором существует процесс 1:3 атомного упорядочения. При таком упорядочении 3 иона Fe^{+3} и ион Li^+ расположены в октаэдрических положениях вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. При этом катионное распределение ионов Fe^{+3} и Li^+ между тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) подрешетками имеет следующий вид: $\text{Fe}^{+3}[\text{Li}_{0.5}\text{Fe}^{+3}_{1.5}]\text{O}_4$ [17-19].

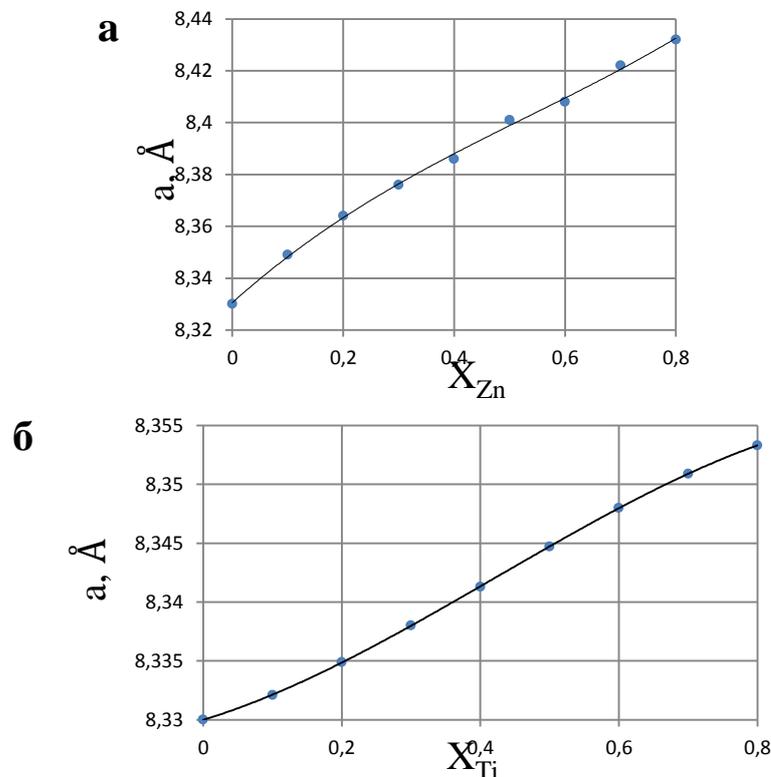


Рисунок 2.7 – Изменение параметра решетки с содержанием цинка(а) и титана(б) в замещенных литиевых ферритах

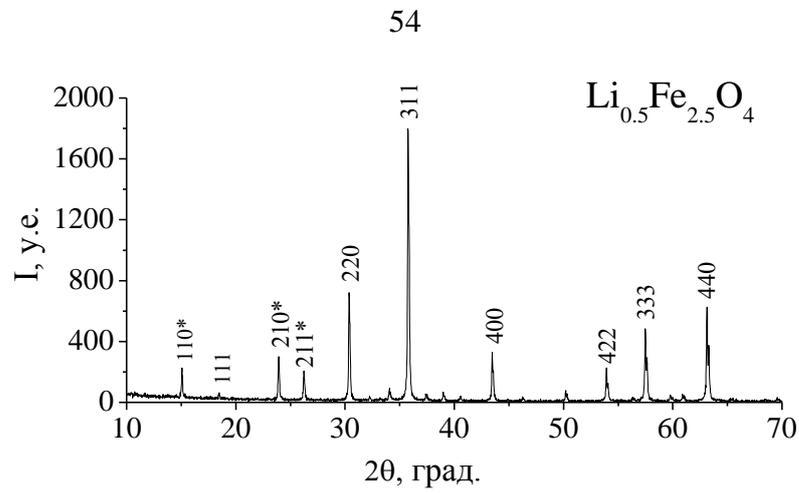


Рисунок 2.8 – Дифрактограмма литиевого феррита

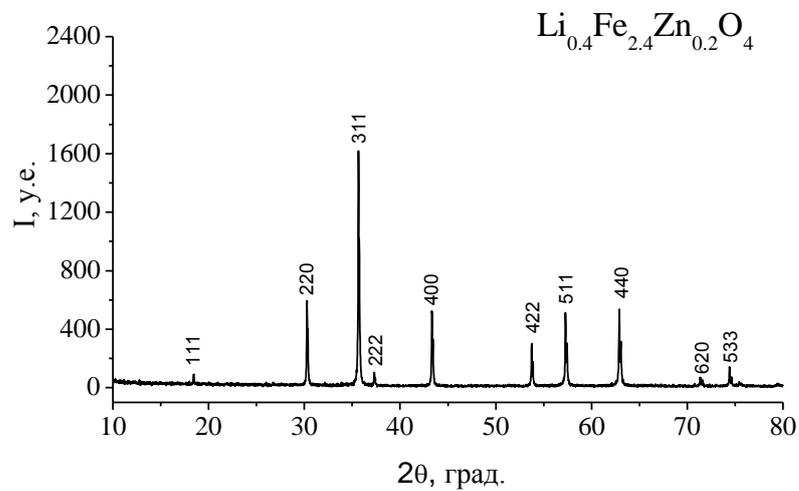


Рисунок 2.9 – Дифрактограмма литий-цинкового феррита

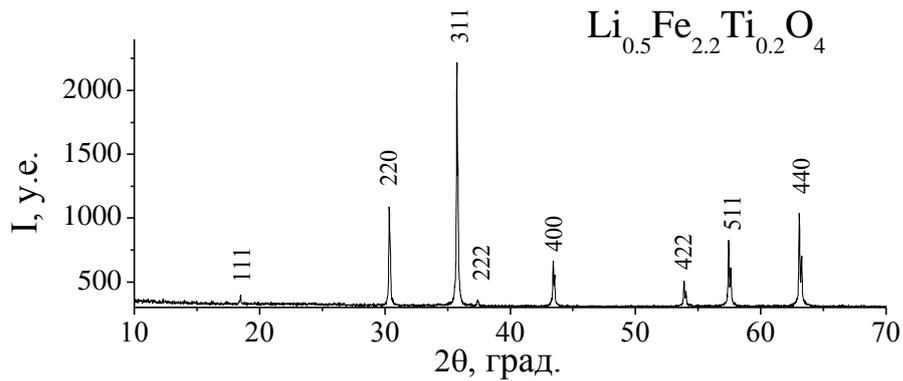


Рисунок 2.10 – Дифрактограмма литий-титанового феррита

Известно, что структуру шпинели помимо литиевых ферритов имеют магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые являются модификациями оксида железа [18]. Возможность того, что в составе смесей после синтеза в виде

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

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

В настоящей работе микроструктурный анализ порошковых систем проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Такой метод анализа заключается в исследовании поверхности материала электронным зондом, который представляет собой тонко сфокусированный пучок электронов. Суть данной методики основывается на том, что электронный зонд создает возвратно-поступательное движения по линии или, другими словами, развертывается в растр, представляющий из себя набор параллельных линий близко расположенных друг к другу, вдоль этих линий электронный пучок проходит участок поверхности материала, выбранный для исследования. Схема действия электронного микроскопа представлена на рисунке 2.11.

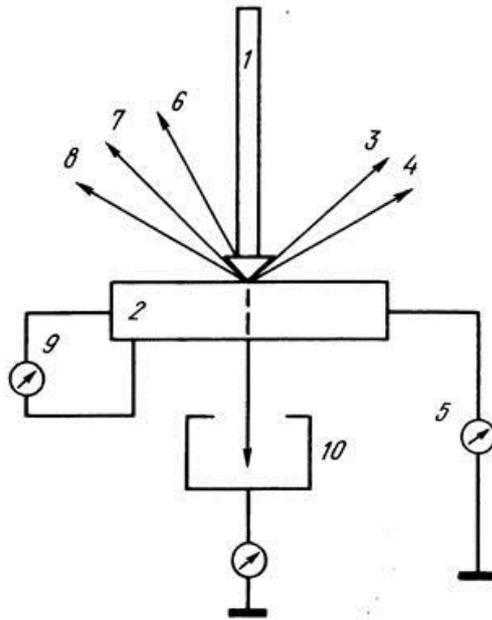


Рисунок 2.11 – Схема взаимодействия пучка электронов с поверхностью материала: 1 - электронный зонд; 2 - материал; 3 – отраженные от поверхности электроны; 4 - вторичные электроны; 5 - ток поглощенных электронов; 6 - катодоллюминесценция; 7 - рентгеновское излучение; 8 - Оже-электроны; 9 - наведенный ток; 10 - прошедшие электроны

В каждой точке поверхности материала подвергаемой облучению пучка возникает взаимодействие электронов пучка 1 с исследуемым материалом, что приводит к возникновению вторичных эффектов. За счет возникающих эффектов можно характеризовать исследуемый материал, и тем самым получить данные: поверхности и рельефе материала, кристаллографической ориентации и химическом составе. Электроны, испускаемые веществом, регистрируются особыми датчиками, далее усиливаются и применяются для формирования изображения на экране, за счет регулировки яркости электронно-лучевой трубки. Интенсивность сигнала из конкретной точки материала определяет яркость точки на экране. При сканировании электронным пучком поверхности материала происходит изменение интенсивности сигнала, за счет чего и происходит появление контраста в изображении на различных участках поверхности.

В настоящей работе для анализа порошковых систем методом электронной сканирующей микроскопии использовали микроскоп ТМ-3000, Hitachi (рисунок

2.12).



Рисунок 2.12 – Сканирующий электронный микроскоп ТМ-3000

Данный микроскоп имеет высокую разрешающую способность, за счет формирования изображения при помощи вторичных электронов, которые характеризуются тем, что зона выхода ограничивается небольшой областью вокруг места контакта луча с поверхностью. Данная особенность микроскопа дает возможность детально изучать мельчайшие детали рельефа поверхности. Так же позволяет изучать материалы с хорошо развитой поверхностью за счет того, что может обеспечить хорошую резкость изображения.

В микроскопе ТМ-3000 возможно исследование образцов диаметром не более 70 мм и толщиной не более 30 мм. Регулировка столика возможна по горизонтали: на 15 мм в левую и правую сторону, на 18 мм – вперед и назад, данный факт важно учитывать при подготовке образца к исследованию.

Данный микроскоп позволяет исследовать практически любые материалы, однако рекомендуется не исследовать материалы, которые содержат в своем составе летучие соединения, что может привести к загрязнению системы, а так же магнитные материалы, так, как возможны помехи при работе конденсорной системы микроскопа.

2.3.4 Метод Брунауэра, Эмметта и Теллера

Одним из известных методов для определения удельной поверхности порошков относится теория адсорбции Брунауэра, Эмметта и Теллера или метод БЭТ.

В основе метода БЭТ лежит заключение, что силы, участвующие в процессе конденсации паров, так характеризуют энергию связи при полимолекулярной адсорбции. Так же утверждается, что скорость испарения из адсорбционного слоя равна скорости конденсации газовых молекул на этом слое.

Основным уравнением для данного метода является следующее выражение:

$$V = \frac{V_m C p}{(p_s - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s} \right]}, \quad (2.1)$$

где V_m – объем газа адсорбата, который соответствует образованию монослоя;
 C – константа;
 p – парциальное давление газа адсорбата;
 p_s – давление насыщенного газа адсорбата.

Представим параметр C_p , как:

$$C_p = \exp \left(\frac{E_1 - E_l}{RT} \right), \quad (2.2)$$

где E_1 – теплота адсорбции первого адсорбционного слоя;
 E_l – теплота перехода газ–жидкость;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура.

Выражение (2.1) в линейной форме предстает как

$$\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{p}{p_s} \quad (2.3)$$

Метод Брунауэра, Эмметта и Теллера считается довольно универсальным, но стоит отметить, что при изучении порошков с малой удельной поверхностью нужно использовать навески большого объема, имеющие большую суммарную поверхность. Если не учитывать данный факт, то это приводит к понижению точности измерений, в виду высокого давления азота. Решение этого недостатка было найдено в использовании газа адсорбата, который имеет при температуре измерения низкое значение давления насыщения. Еще к одному из недостатков можно отнести высокую длительность одного измерения, являющееся следствием необходимости поддержания равновесного состояния.

Исследование частиц методом БЭТ основывается на определении количества вещества, которое адсорбируется на поверхности материала при формировании монослойного покрытия.

В качестве адсорбата обычно выступают инертные газы, не вступающие в химические реакции с поверхностью исследуемого материала[126].

2.4 Методика термического нагрева

Термический нагрев образцов в атмосфере воздуха в лабораторных печах. Схематическое изображение такой печи представлено на рисунке 2.13.

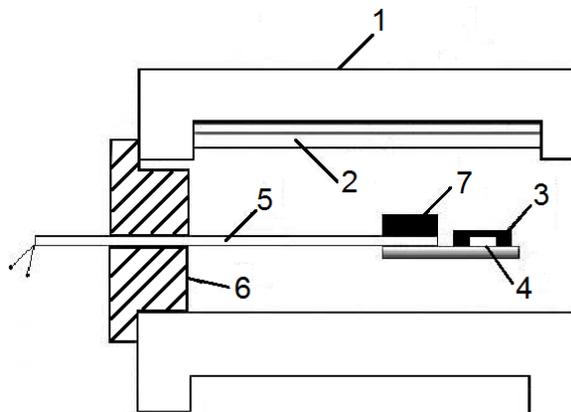


Рисунок 2.13 – Лабораторная печь: 1 – корпус лабораторной печи; 2 –

нагревательный элемент; 3 – контрольный образец; 4 – спай термопары; 5 – керамическая трубка термопары; 6 – дверца печи; 7 – столик для размещения образцов

Процесс термического нагрева образцов для получения ферритовых порошков состоит из следующих этапов:

- Загрузка исследуемых порошковых систем в лабораторную печь;
- Ввод термопары (состав платина-платинородий) в контрольный образец, расположенный в непосредственной близости от исследуемых образцов;
- Установка температуры нагрева (~ 130 °/мин) и охлаждения (90 °/мин);
- Установка времени изотермической выдержки

Контроль Термо – ЭДС термопары во время измерений (осуществлялся при помощи универсального цифрового вольтметра В7-38). Точность поддержания температуры составляет ± 1 °С.

2.5 Получение литиевых ферритов в условиях нагрева высокоэнергетическим электронным пучком

Нагрев порошковых смесей в пучке ускоренных электронов производился за счет облучения образцов на импульсном линейном ускорителе ИЛУ - 6 (рисунок 2.14) ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск). [120]



Рисунок 2.14 – Вид электронного ускорителя ИЛУ-6

В ускорителях такого типа заряженные частицы ускоряются в вакууме по направлению вдоль оси ускорителя за счет продольно направленного электрического поля. В ускорителях типа ИЛУ-6 для процесса ускорения заряженных частиц применяют высокочастотное переменное электрическое поле. В зазоре высокочастотного резонатора высокой добротности происходит ускорение заряженных частиц. Высокочастотный генератор возбуждает резонатор через петлю связи и высокочастотная цепь работает в качестве повышающего трансформатора.

Основные параметры импульсного линейного ускорителя ИЛУ-6 показаны в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Основные параметры ИЛУ-6

Максимальная энергия электронов	2,5 МэВ
Рабочая частота резонатора	117 МГц
Импульсная мощность ВЧ генератора	до 2,5 МВт
Максимальный импульсный ток пучка	450 мА
Максимальный средний ток пучка	8 мА
Длительность импульса тока пучка	0,5 мс
Частота повторения импульсов	до 50 Гц
Длина выпускного окна	980 мм
Ширина зоны облучения	900 мм
Выводимая в атмосферу мощность электронного пучка	до 16 кВт
Высота вакуумного бака ускорителя ИЛУ-6 вместе с ВЧ генератором	более 2 м

Нагрев образцов проводился в атмосфере воздуха в специально подготовленной измерительной ячейке [125]. Изображение данной ячейки представлено на рисунке 2.15. Корпус ячейки был изготовлен из нержавеющей стали. Внутри данной ячейки укладывались листы из огнеупорного шамота. Исследуемые порошковые смеси помещались внутрь измерительной ячейки и располагались на тепловом экране из шамота. Тепловые экраны устанавливались на специальные керамические трубки. Сверху образцы накрывались еще одним тепловым экраном (см. рисунок 2.15). Сверху ячейка закрывалась крышкой из

шамота, являющейся прозрачной для пучка электронов. Толщина такой крышки подбиралась так, чтобы потери энергии электронов не превышали 10% или ими можно было пренебречь. Контроль температуры осуществлялся за счет использования термопары из платина - платинородия (90 % платины, 10 % родия), конец спая термопары помещался в специальный контрольный образец. Контрольный образец располагался рядом с исследуемыми образцами. Для устранения наводок, которые создаются инжектируемыми зарядами, к спаянному концу термопары приваривали провод заземления из платины. Выбор платино – платинородиевой термопары был обусловлен следующими свойствами:

- химическая инертность материала термопары к большинству веществ в диапазоне высоких температур и в условиях агрессивной ионизированной среды;
- простота получения достаточно чистого измерительного спая;
- хорошая пластичность;
- большой диапазон рабочих температур.

Для улучшения точности измерения температуры термопара помещалась в керамическую трубку, которая располагалась в тени радиационного экрана. Контроль Термо – ЭДС термопары во время измерений (осуществлялся при помощи универсального цифрового вольтметра В7-38). Точность поддержания температуры составляет ± 1 °C.

Структурная схема ячейки, для нагрева в пучке ускоренных электронов, изображена на рисунке 2.15.

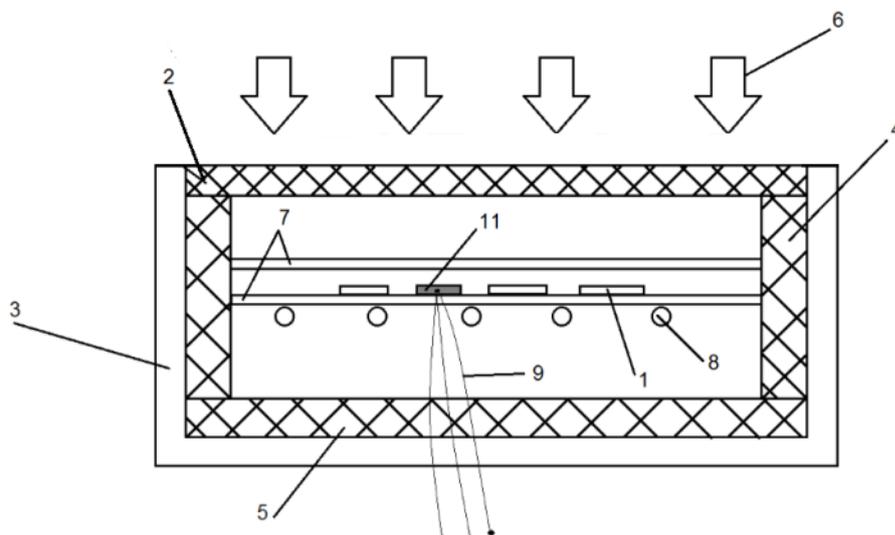


Рисунок 2.15 – Схематическое изображение измерительной ячейки для обжига экспериментальных образцов в пучке ускоренных электронов: 1 – образцы; 2 – крышка из шамота; 3 – корпус ячейки из нержавеющей стали; 4 – тепловые экраны из шамота; 5 – тепловой экран из шамота на дне ячейки; 6 – электронный пучок; 7 – тепловые экраны; 8 – керамические держатели для тепловых экранов; 9 – спай термопары

Нагрев порошковых смесей и поддержание заданного температурного режима осуществлялся за счет энергии тормозящихся электронов, исключая сторонние источники теплоты.

2.6 Методика термогравиметрии и дифференциально–сканирующей калориметрии (термический анализ)

Метод термогравиметрического анализа заключается в регистрации изменения массы исследуемого образца в зависимости от температуры при заданной, с помощью программы, изменении температуры среды. Прибор для исследований методом термогравиметрического анализа (ТГА) состоит из нескольких основных блоков: термовесов, постоянно регистрирующих массу, печи в которой располагается держатель образца, подведенная к держателю термопара, для регистрации температуры. Измерения можно проводить в изотермическом и

динамическом (скорость нагрева остается постоянной) режимах. Результатом измерений является кривая – зависимость изменения массы исследуемого материала от температуры (ТГ-кривая). Продифференцировав экспериментальные точки, которые составляют ТГ-кривую, получим – дифференциальную термогравиметрическую кривую (ДТГ), характеризующую скорость изменения массы образца в результате нагрева.

В настоящее время существуют установки для проведения термогравиметрического анализа параллельно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Такой метод носит название – синхронный термический анализ (СТА). Преимуществом метода СТА заключается в том, что ТГ/ДСК-кривые получают для одного и того же образца, в одно измерение и при одинаковых состояниях системы и начальных условий.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на сравнительном анализе тепловых потоков эталона и исследуемого образца. Под эталоном понимают материал, в котором не протекает химических реакций при нагреве до заданной температуре. Таким образом при нагреве или охлаждении образца, может возникать какое-либо превращение первого рода, которое сопровождается выделением или поглощением теплоты и как следствие изменение температуры образца изменяется быстрее или медленнее, по сравнению с температурой эталонного образца, и на ДСК-кривой появляются характерные пики (рисунок 2.16).

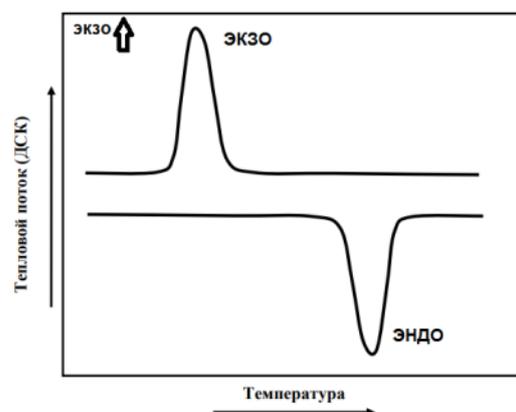


Рисунок 2.16 – Экзо- и эндотермические пики на ДСК-кривой

Схема установки для термического анализа изображена на рисунке 2.17. Центральным блоком установки являются термовесы, которые заключены в отдельный кожух. Работа термовесов основана на принципе электромагнитной компенсации. На одно из плеч термовесов устанавливается тонкий керамический капилляр, внутри которого размещены сигнальные провода термопары. Прободержатель и термопара расположены на другом конце капилляра. При проведении экспериментов капилляр и прободержатель расположены внутри печи. Для установки другого образца печь может быть поднята при помощи подъемного механизма. При проведении измерений в систему термовесов вводится защитный(инертный) газ, защищающий систему от процессов окисления при измерениях в диапазоне высоких температур и продувочный газ для создания необходимой среды для проведения исследований.

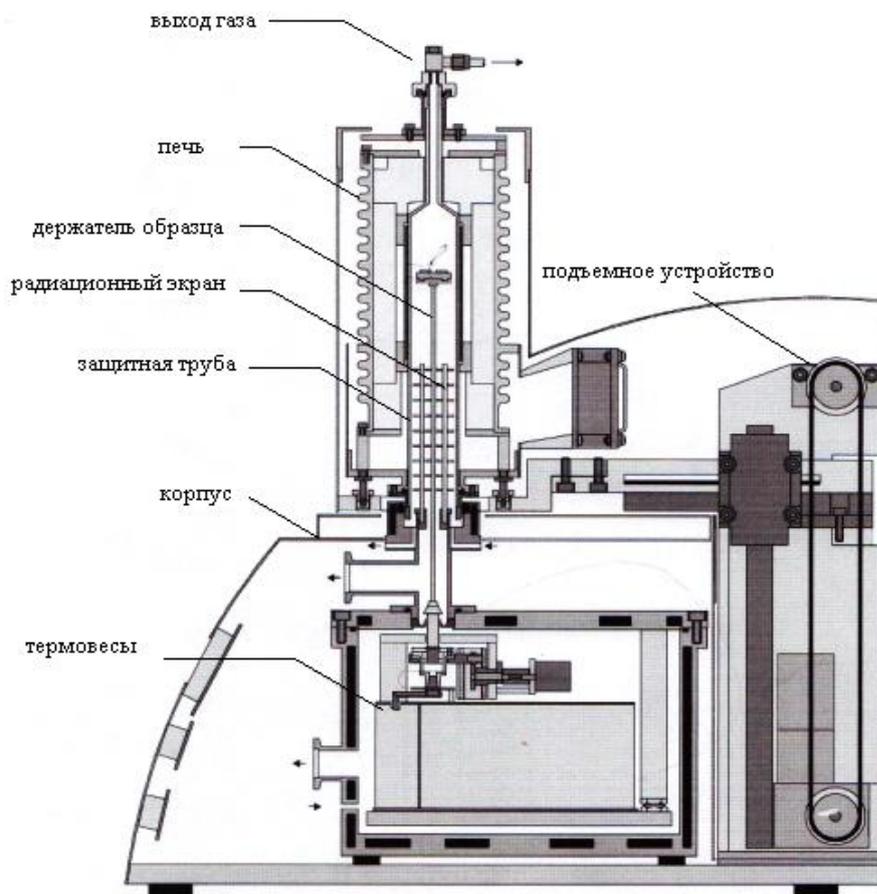


Рисунок 2.17 – Схема синхронного термического анализатора

В настоящей работе синхронный термический анализ осуществлялся в анализаторе STA 449C Jupiter (фирма Netzsch, Германия). Чувствительность весов такого анализатора ~0.1 мкг. STA 449C Jupiter изображен на рисунке 2.18.



Рисунок 2.18 – Синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter

В исследованиях применяли корундовые (Al_2O_3) тигли объемом 0.085 мл. Для определения магнитных фаз в исследуемых образцах на измерительную ячейку прибора закрепляли постоянные магниты, которые создавали вблизи образцов магнитное поле величиной ~5 Э. Схема расположения магнитов изображена на рисунке 2.19. Исследования проводились в атмосфере воздуха. Скорость динамической стадии лежала в диапазоне $(5\div 50)^\circ C/мин$, нагрев осуществлялся до температуры $800^\circ C$.

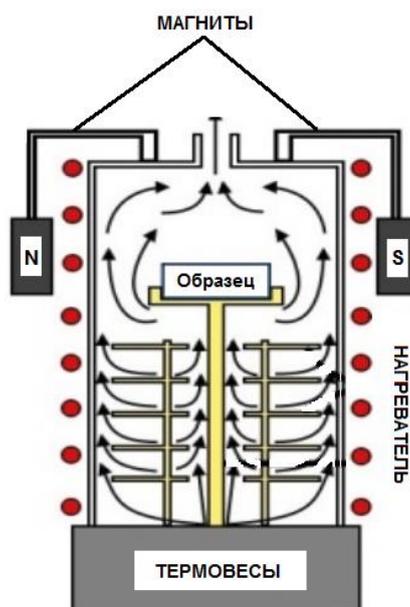


Рисунок 2.19 – Методика термического анализа в магнитном поле

Проведение измерений по термогравиметрии принято называть термомагнитометрией, а результирующие кривые такого анализа ТГ(М)/ДТГ(М). На рисунке 2.20 в качестве примера приведено изображение результата термомагнитометрии для образца литиевого феррита LiFe_5O_8 .

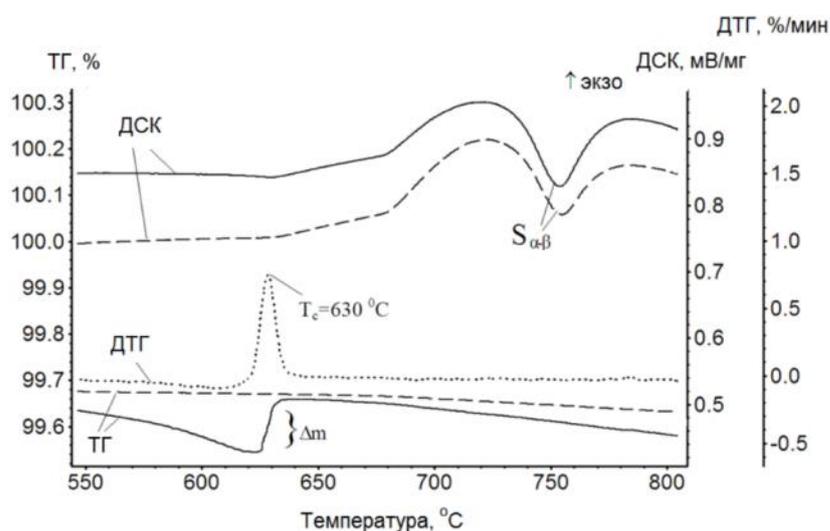


Рисунок 2.20 – Термический анализ ферритовых материалов

При измерении в магнитном поле кривая ТГ(М) имеет характерный магнитофазовый переход в области температур 620-630 °С. Данный переход обусловлен переходом исследуемого образца из магнитного в парамагнитное

состояние. В свою очередь этому переходу соответствует интенсивный острый пик на кривой ДТГ(М), температура данного пика составляет 630 °С, что соответствует температуре Кюри для чистого литиевого феррита. Магнитокалориметрический эффект, который связан с магнитофазовым переходом, обнаруживается и на ДСК-кривой. Вид данной кривой не зависит от внешнего магнитного поля.

В отсутствие магнитного поля весовых «скачков» наблюдаться не будет (кривая в виде штрихов рисунок 2.20), так же будет отсутствовать пик на кривой ДТГ(М).

На рисунке 2.21 представлены графики термического анализа контрольных образцов. Данные кривые были получены для сравнительного анализа с исследуемыми образцами.

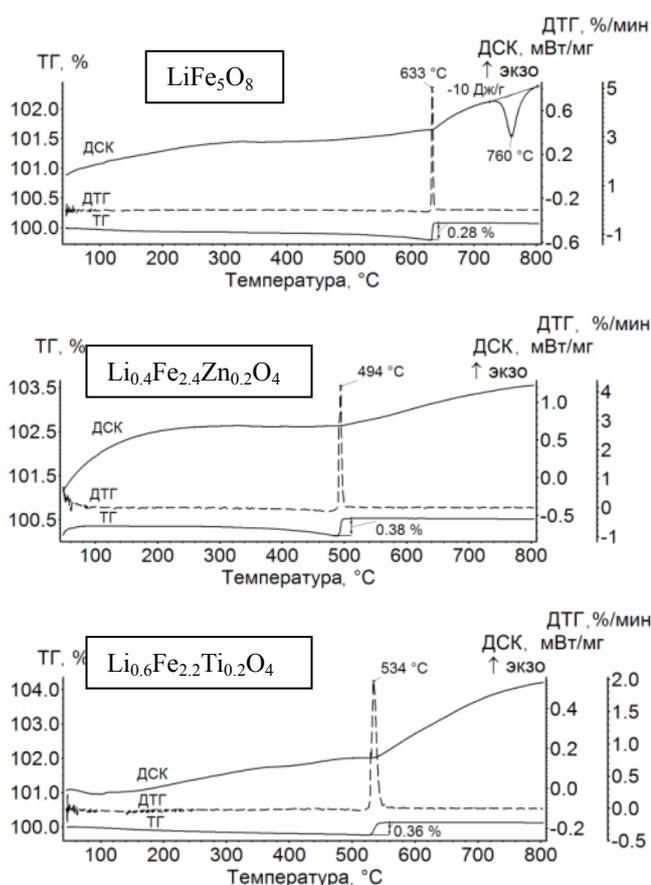


Рисунок 2.21 – Графики зависимостей ТГ/ДТГ/ДСК для контрольных образцов

2.7 Методика измерений магнитных характеристик ферритов

С помощью магнитометра Н-04, получали кривые намагниченности насыщения для ферритовых образцов. Данный прибор имеет характеристики которые представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики магнитометра Н-04

Диапазон намагничивающих полей	0,05-6Тл;
Длительность импульса	18 мс;
Частота дискретизации	до 200 кГц (до 8000 точек на кривые намагничивания и размагничивания)
Чувствительность по уровню сигнала	6,25 мкВ

Магнитометр предназначен для измерения таких магнитных характеристик как:

- Намагниченность насыщения;
- Остаточная намагниченность;
- Коэрцитивная сила;
- Поле магнитной анизотропии;

Магнитометр способен измерять поликристаллические, монокристаллические и порошковые материалы, а так же тонкие пленки.

Работа магнитометра основывается на одновременной регистрации магнитной восприимчивости образца и временной зависимости напряженности импульсного магнитного поля измеряемого магнитного материала. С помощью разряда батарей конденсаторов через соленоид формируется импульсное магнитное поле. Напряжение заряда батареи конденсатора прямопропорциональна величине намагничивающего поля. Блок управления состоит из устройства регулировки уровня заряда и источника питания. Измеряемый образец располагают на специальном прободержателе, который находится внутри индукционного датчика, который помещается в зону с максимально однородным полем внутри соленоида. Магнитная восприимчивость ($\chi=dM/dH$) измеряемого образца пропорциональна Сигналу, который снимается с датчика при изменении поля. Полевая зависимость намагниченности находится путем вычисления за счет

численного интегрирования полевой зависимости восприимчивости (программное обеспечение комплекса предоставляет такую возможность). Значение величины поля магнитной анизотропии можно рассчитать при обработке кривых намагничивания с помощью закона приближения намагниченности к насыщению, либо эти значения возможно определить непосредственно по положению сингулярной точки производных намагниченности по полю высших порядков. Операция дифференцирования магнитной восприимчивости выполняема с помощью программного обеспечения измерительного комплекса.

2.8 Кинетический анализ реакций твердофазного синтеза

Программное обеспечение для расчета кинетических параметров NETZSCH Thermokinetics

NETZSCH Thermokinetics – это программное обеспечение для кинетического анализа термических данных, полученных при помощи приборов фирмы NETZSCH-GERATEBAU GmbH. Доступ к данным. Полученным на различных приборах, возможен через единый интерфейс текстовых ASCII файлов. Анализ может производиться на основе численных данных, полученных методами:

- теромгравиметрии (TG);
- дифференциального термического анализа (DTA);
- дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC);
- масс-спектрометрии (MS в так называемом MID – режиме);
- дилатометрии (DIL) или реометрии (Rheo).

Применение метода нелинейной регрессии (многовариантная нелинейная регрессия – MNR) к результатам нескольких измерений с различными скоростями нагрева, позволяет достоверно определить кинетические параметры и кинетическую модель реакции.

Применение кинетического анализа будет рассмотрено в двух аспектах:

В научном аспекте, представление совокупности отдельных стадий реакции в виде целостной модели позволяет глубже осмыслить сущность происходящих физико-химических процессов.

В техническом аспекте, кинетический анализ является средством сокращения данных. Из результатов измерений с большим количеством экспериментальных точек будет извлечена информация в виде одной модели с несколькими параметрами. Эта модель в дальнейшем может использоваться для прогнозирования хода реакции в других температурных условиях и для оптимизации технологического процесса.

Рассмотрение кинетического анализа в этих двух аспектах требует различных подходов.

Научный подход основан на предположении некой гипотетической модели, с точки зрения, которой интерпретируются процессы, происходящие на разных стадиях реакции. Гипотеза сравнивается с экспериментальными результатами, полученными разными методами. Если гипотеза и эксперимент противоречат друг другу, то эксперименты продолжаются, а гипотеза отвергается либо модифицируется.

В своей практической реализации эти два подхода – научный и технический – имеют много общего:

- должна быть установлена кинетическая модель;
- кинетическая модель содержит схему реакции и типы происходящих реакций;
- параметры этой модели должны описывать экспериментальные данные максимально точно.
- модель должна быть действительной для широкого диапазона параметров тестирования.

Основной кинетического анализа реакции (2.4) является уравнение (2.5):



$$de/dt = -U(t, T, e, p), \quad (2.5)$$

где t – время, T – температура, e – концентрация исходного вещества, p – концентрация продукта.

Предполагается, что функция конверсии, $U(t, T, e, p)$, может быть описана двумя различными функциями $k(T)$ и $f(e, p)$

$$U(t, T, e, p) = k(T(t)) \cdot f(e, p) \quad (2.6)$$

Для одностадийных реакций $f(e, p)$ имеет менее сложный вид $f(x)$, то есть $e=1-x$ и $p=x$ (x – степень превращения). Таким образом, полное разделение переменных в уравнении (2.6) и аналитическое решение дифференциального уравнения (2.5) является возможным только для одностадийных реакций. Для сложных многостадийных процессов решение уравнения (2.5) приводит к системе дифференциальных уравнений, для которой невозможно разделение переменных и не существует аналитического решения.

Уравнения (2.7) и (2.8) получены из теории столкновений и теории переходных состояний, соответственно. Член T_m ($m=1/2$ или $m=1$), становится заметным в обоих уравнениях только при низких температурах, при $m=0$ соблюдается уравнение Аррениуса(2.9):

$$k(T) = B \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.7)$$

$$k(T) = C \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.8)$$

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Предполагается, что все протекающие реакции необратимы. Для реакции разложения, например, газообразные продукты реакции должны быть удалены из реакционной камеры откачкой или продуванием газа.

Типы реакций представлены в таблице 2.4. Этот список содержит классические гомогенные и типичные твердофазные реакции. Кроме известных типов реакций, этот список расширен комбинированными типами C_1 и C_n – автокаталитически активированными реакциями – которые, по сути дела, представляют собой параллельные реакции с одинаковой энергией активации.

Кинетические параметры, характеризующие выбранную модель, делятся на две группы. Одна группа параметров действительна для всех кривых и поэтому зависит от модели. Параметры из другой группы характеризуют кривые по отдельности. Например, для описания двухстадийной последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ (рисунок 2.22).

Для кинетического анализа применяются модели. Содержащие одну, две, три или четыре стадии и описывающие независимые, параллельные, конкурирующие или последовательные реакции. Каждая стадия наблюдаемого процесса может быть описана одним из следующих типов реакции, приведенных на рисунке 2.22.

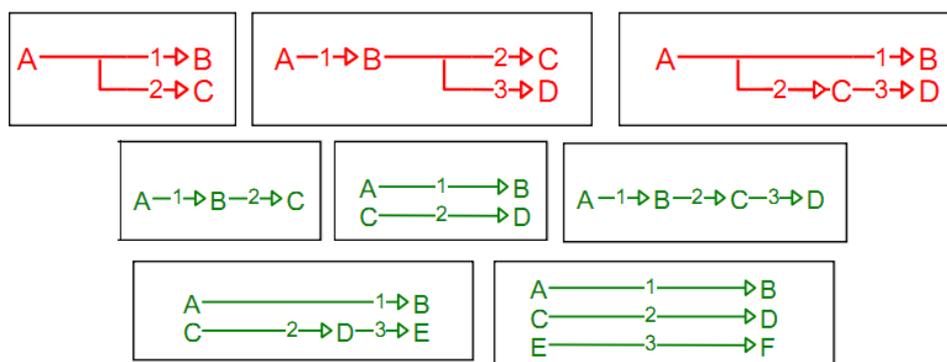


Рисунок 2.22 – Примеры моделей двух- и трехстадийных реакций

Таким образом, уравнение 3.2 можно записать в виде:

$$de/dt = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(e, p), \quad (2.10)$$

где e – концентрация реагента, p – концентрация продукта.

Таблица 2.4 - Типы реакций и соответствующие им уравнения

Обозначение	$f(e, p)$	Тип реакции
F1	e	Реакция первого порядка
F2	e^2	Реакция второго порядка
F _n	e^n	Реакция n-го порядка
R2	$2 \cdot e^{1/2}$	Двумерная реакция на границе раздела фаз
R3	$3 \cdot e^{2/3}$	Трехмерная реакция на границе раздела фаз
D1	$0.5/(1-e)$	Одномерная диффузия
D2	$-1/\ln(e)$	Двумерная диффузия
D3	$1.5 \cdot e^{1/3} (e^{-1/3} - 1)$	Трехмерная диффузия (тип Яндера)
D4	$1.5/(e^{-1/3} - 1)$	Трехмерная диффузия (тип Гинстлинга-Бронштейна)
B1	$e \cdot p$	Простое уравнение Праута-Томпкинса
B _{na}	$e^n \cdot p^a$	Расширенное уравнение Праута-Томпкинса (na)
C _{1-X}	$e \cdot (1 + Kcat \cdot X)$	Реакция первого порядка с автокатализом по реагенту X
C _{n-X}	$e^n \cdot (1 + Kcat \cdot X)$	Реакция n-го порядка с автокатализом по реагенту X
A2	$2 \cdot e \cdot (-\ln(e))^{1/2}$	Двумерное ядрообразование/рост ядер согласно Авраами-Ерофееву
A3	$3 \cdot e \cdot (-\ln(e))^{2/3}$	Трехмерное ядрообразование согласно Авраами-Ерофееву
A _n	$n \cdot e \cdot (-\ln(e))^{(n-1)/n}$	n-мерное ядрообразование согласно Авраами-Ерофееву

Выводы по главе 2

1. Приведены конструкции и описание измерительных ячеек для термического нагрева и нагрева в пучке ускоренных электронов. Нагрев ферритовых образцов в пучке ускоренных электронов налагает особые требования к проведению экспериментальных исследований, заключающиеся в использовании термостатированной ячейки для расположения образцов и использовании трехэлектродной термопары для подавления наводок.

2. При рентгенофазовом анализе ферритовых образцов могут возникнуть трудности при расшифровке рентгенограмм, так как при наличии в одном образце нескольких промежуточных шпинельных фаз, имеющих одинаковый тип и близкое значение параметра решетки, отражения от плоскостей таких фаз могут сливаться в единые рефлексы, которые корректно разложить (при отсутствии признаков расщепления) практически невозможно.

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

Глава 3. Механическая активация ферритовых реагентов в планетарной мельнице

В настоящей главе рассматривается влияние механической активации смесей исходных реагентов систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ на структуру и фазообразование литиевых и литий-замещенных ферритов. Механоактивация смеси исходных реагентов проводилась на планетарной мельнице АГО-2С с использованием стальных размольных стаканов и шаров при комнатной температуре. Смесь каждого ферритового порошка была разделена на несколько партий с целью исследования условий механического измельчения в планетарной мельнице, включающие время измельчения и скорость вращения стаканов, на эффективность механической активации исследуемых порошков.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, микроструктура исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Анализ размера частиц проводился методом лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus.

Реакционная способность исходных и механоактивированных смесей исследовалась методами термогравиметрии и сканирующей калориметрии в режиме неизотермического нагрева в термоанализаторе STA 449C Jupiter.

В настоящей главе путем кинетического анализа синтеза литий-замещенных ферритов рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов.

3.1 Исследование структуры и фазового состава до и после механической активации 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

3.1.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 3.1, 3.2 и 3.3 представлены рентгеновские дифрактограммы для исходных (рисунок 3.1а, 3.2а, 3.3а) и механоактивированных в течение 5 (рисунок 3.1б, 3.2б и 3.2в) и 60 минут (рисунок 3.1в, 3.2в, 3.3в) смесей исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (рис. 3.1), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ (рисунок 3.2) и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ (рис. 3.3). С помощью программы Powder Cell определены структурные параметры, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), и величины внутренних упругих микронапряжений $\Delta d/d$, исследованных порошков. Эти данные сведены в табл. 3.1.

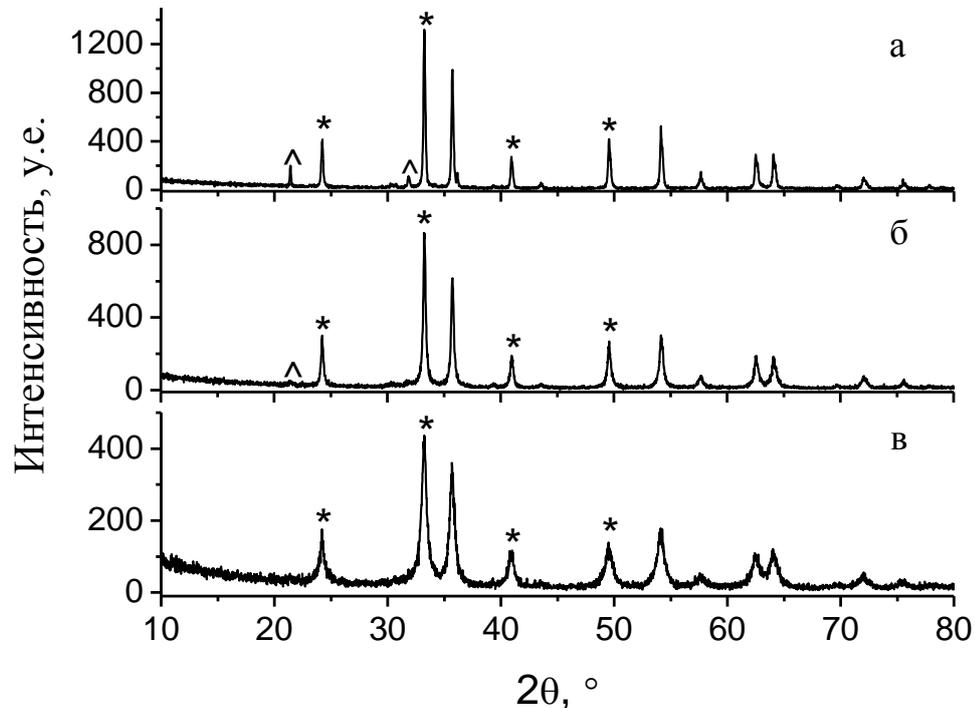


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ до (а) и после (б, в) механической активации в течение 5 (б) и 60 (в) мин. Рефлексы компонентов: (*) – Fe_2O_3 ; (^) - Li_2CO_3 ; (#) – шпинель.

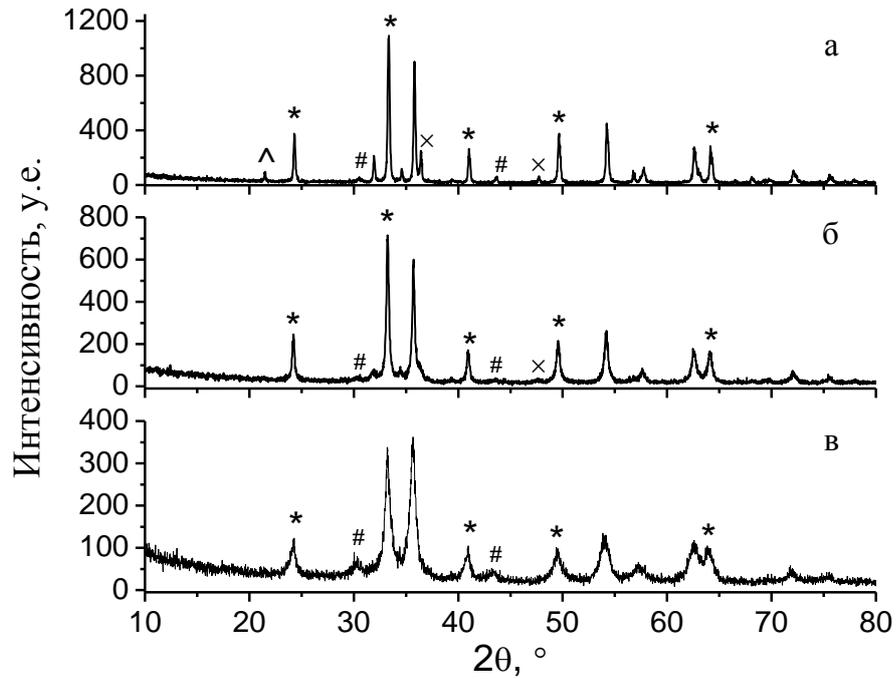


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ до (а) и после (б, в) механической активации в течение 5 (б) и 60 (в) мин. Рефлексы компонентов: (*) – Fe_2O_3 ; (x) – ZnO , (^) – Li_2CO_3 , (#) – шпинель.

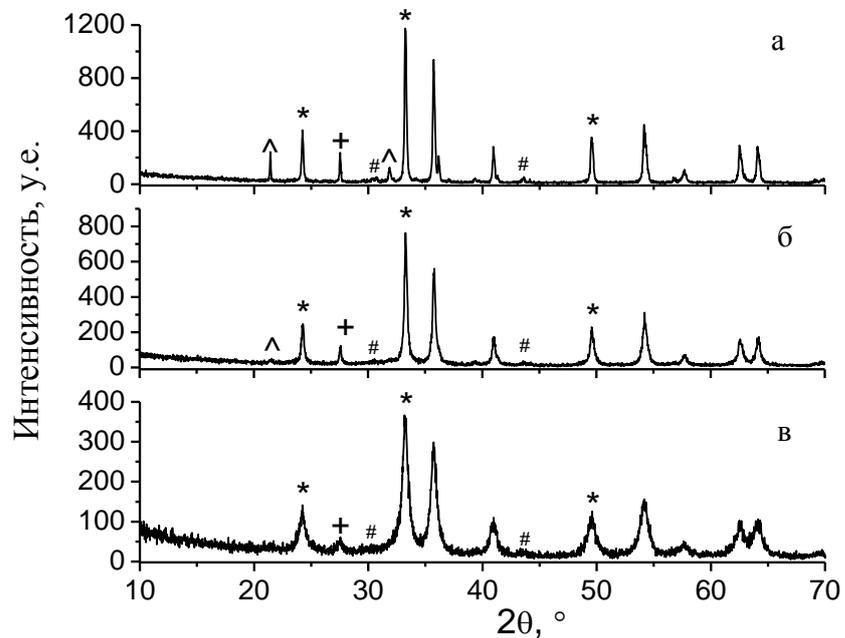


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ до (а) и после (б, в) механической активации в течение 5 (б) и 60 (в) мин. Рефлексы компонентов: (*) – Fe_2O_3 ; (+) – TiO_2 (рутил), (^) – Li_2CO_3 , (#) – шпинель.

Таблица 3.1 – Данные рентгенофазового анализа порошковых смесей реагентов

Образец	Состав	Параметр решетки, Å	ОКР, nm	$\Delta d/d \cdot 10^3$
Fe₂O₃-Li₂CO₃				
Исходная смесь	Fe ₂ O ₃	a=5.036; b=13.755	78	0.6
	Li ₂ CO ₃	a=8.368; b=4.979;	86	0.3
	γ-Fe ₂ O ₃	c=6.198	17	1.5
		a=b=c=8.352		
МА_60	Fe ₂ O ₃	a=5.038; b=13.765	17	2.4
	γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.346	15	2.8
Fe₂O₃-Li₂CO₃-ZnO				
Исходная смесь	Fe ₂ O ₃	a=b= 5.036; c=13.756	72	0.8
	ZnO	a= b=3.251; c=5.207	79	0.2
	γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.352	17	1.5
МА_5	Fe ₂ O ₃	a=5.035; b=13.747	72	2.4
	ZnO	a= b=3.250; c=5.212	41	5.1
	γ-Fe ₂ O ₃	a= b= c=8.348	17	4.3
МА_60	Fe ₂ O ₃	a=5.051; b=13.783	20	3
	ZnO	a= b=3.350; c=5.307	9	6.8
	Spinel (Fe ₃ O ₄)	a= b= c=8.388	22	2.3
Fe₂O₃-Li₂CO₃-TiO₂				
Исходная смесь	Fe ₂ O ₃	a=b= 5.035; c=13.753	84	0.9
	TiO ₂	a= b=4.594; c=2.959	74	0.4
	γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.351	11	1.5
МА_5	Fe ₂ O ₃	a=5.037; b=13.754	64	2.4
	TiO ₂	a= b=4.594; c=2.961	56	1.1
	γ-Fe ₂ O ₃	a= b= c=8.346	26	3.7
МА_60	Fe ₂ O ₃	a=5.036; b=13.757	21	3.6
	TiO ₂	a= b=4.593; c=3.009	22	2.4
	Spinel (Fe ₃ O ₄)	a= b= c=8.322	28	4

Данные РФА для исходных смесей реагентов свидетельствуют о наличии фаз α-Fe₂O₃ (PDF №40-142) и Li₂CO₃ (PDF №66-941) для чистого литиевого феррита, α-Fe₂O₃, Li₂CO₃ и ZnO (PDF №26-170) для литий-цинкового феррита и α-Fe₂O₃, Li₂CO₃, TiO₂ (PDF № 82-656) для литий-титанового феррита (на рисунке помечены отражения от данных фаз). Кроме того было обнаружено, что пики при $2\theta \approx 30.3^\circ, 43^\circ$ для всех составов соответствуют 100% шпинельной фазе. Для исходной смеси шпинельная фаза принадлежит γ-Fe₂O₃ (PDF № 79-196), которая

добавляется в небольшом количестве (~ 3 вес.%) в исходный порошок оксида железа. Немаркированные рефлексы при $2\theta \approx 35,5^\circ$, 54° соответствуют фазам, включающие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и шпинельные фазы, отражения которых сливаются в единые рефлексы.

На дифрактограммах для механоактивированных смесей наблюдается уширение интенсивностей пиков вследствие уменьшения размеров кристаллитов и увеличения величины микродеформаций (см. табл. 3.1) в результате механического измельчения. Отсутствие на дифрактограммах пиков карбоната лития для механоактивированной в течение 60 минут смеси связано, возможно, с его переходом в ультрадисперсное состояние и к преимущественной аморфности фазы Li_2CO_3 .

В процессе механоактивации исходной смеси реагентов в течение 5 минут основной фазовый состав остается неизменным, как для чистого литиевого феррита, так и для литий-цинковых и литий-титановых ферритов. Однако, при увеличении времени механического измельчения до 60 минут, содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается при неизменном содержании оксида цинка или оксида титана для литий-замещенных ферритов. Было также обнаружено образование значительного количества шпинельной фазы, концентрация которой составляет 19.3 % и 2.1 % для $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ систем, соответственно. Данная фаза предположительно принадлежит Fe_3O_4 , образование которой во время механоактивации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также подтверждается в работе [111]. В пользу последнего предположения говорят полученные в данной работе результаты по измерению магнитных свойств данных составов, которые показали увеличение намагниченности насыщения механоактивированных смесей, вследствие образования магнитной фазы Fe_3O_4 .

Согласно данным, представленным в табл. 3.1, можно заметить увеличение параметра решетки исходных реагентов со временем механической активации, что также указывает на увеличение дефектности порошков.

3.1.2 Микроструктурный анализ методом СЭМ

На рисунках 17-24 представлены полученные методом СЭМ изображения микроструктуры исследуемых порошков. Микроструктурный анализ был проведен как для отдельных компонентов смесей Fe_2O_3 , Li_2CO_3 , ZnO , TiO_2 , так и для смесей исходных реагентов без механической активации и с механической активацией в течение 60 минут.

Микроструктура порошка оксида железа (см. рисунок 3.4) характеризуется наличием частиц сферической формы, размер которых находится в диапазоне от 0.2 до 5 мкм. Частицы сильно вытянутой формы наблюдались у порошка карбоната лития со средним размером частиц 50 мкм (см. рисунок 3.5), в то время как морфология частиц оксида цинка и оксида титана (рисунок 3.6 и 3.7) характеризовалась наличием очень мелких частиц чешуйчатой формы.

Из представленных изображений видно, что исследуемые порошки смесей реагентов, характеризующиеся основным содержанием по массе оксида железа, содержат как отдельные частицы, так и их агломераты произвольной формы (рисунок 3.4). Самопроизвольная агрегация частиц возникает из-за того, что частицы обладают большим избытком поверхностной свободной энергии. Вдобавок на изображениях заметно наблюдается присутствие частиц Li_2CO_3 несмотря на их относительно малой объемной доли.

Изучение дисперсного состава исследуемых порошков методом СЭМ заключалось в определении размеров частиц по микрофотографиям. Полученные средние размеры частиц ($D_{\text{ч}}$) были занесены в таблицу 3.2.

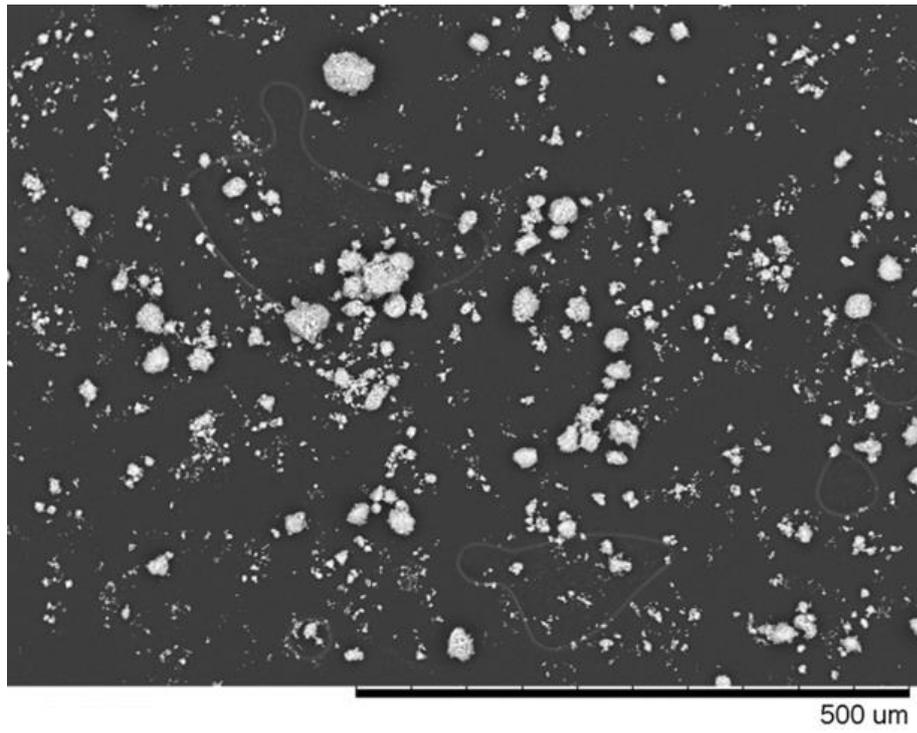


Рисунок 3.4 – Микрофотография частиц Fe_2O_3

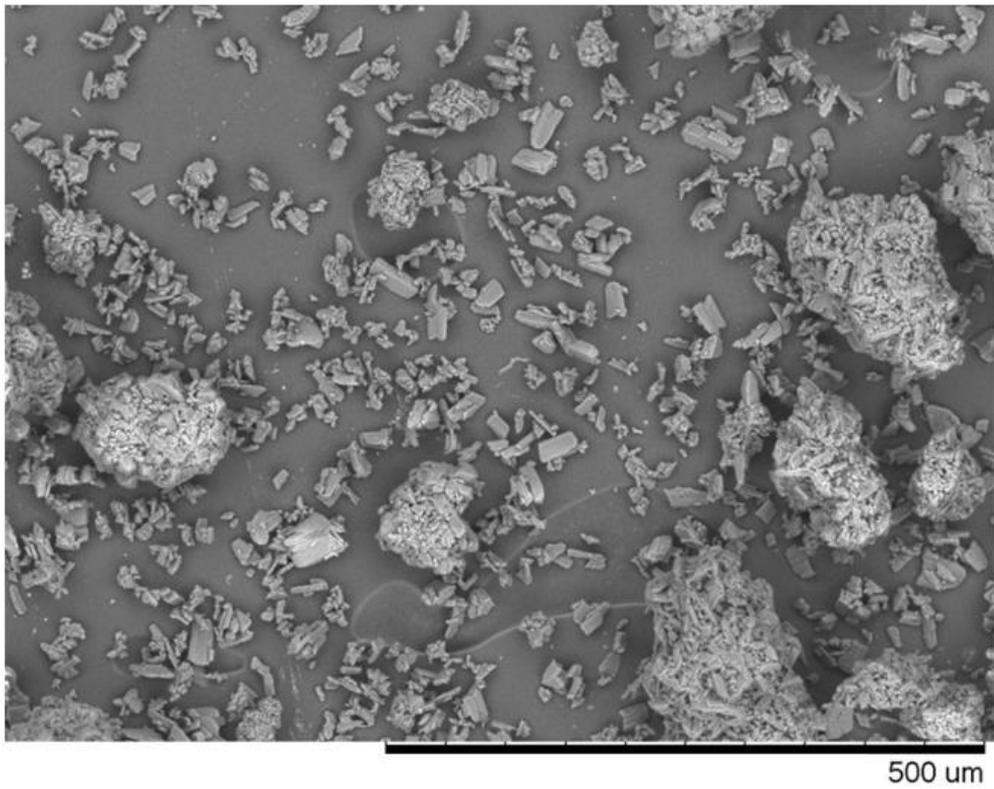


Рисунок 3.5 – Микрофотография частиц Li_2CO_3

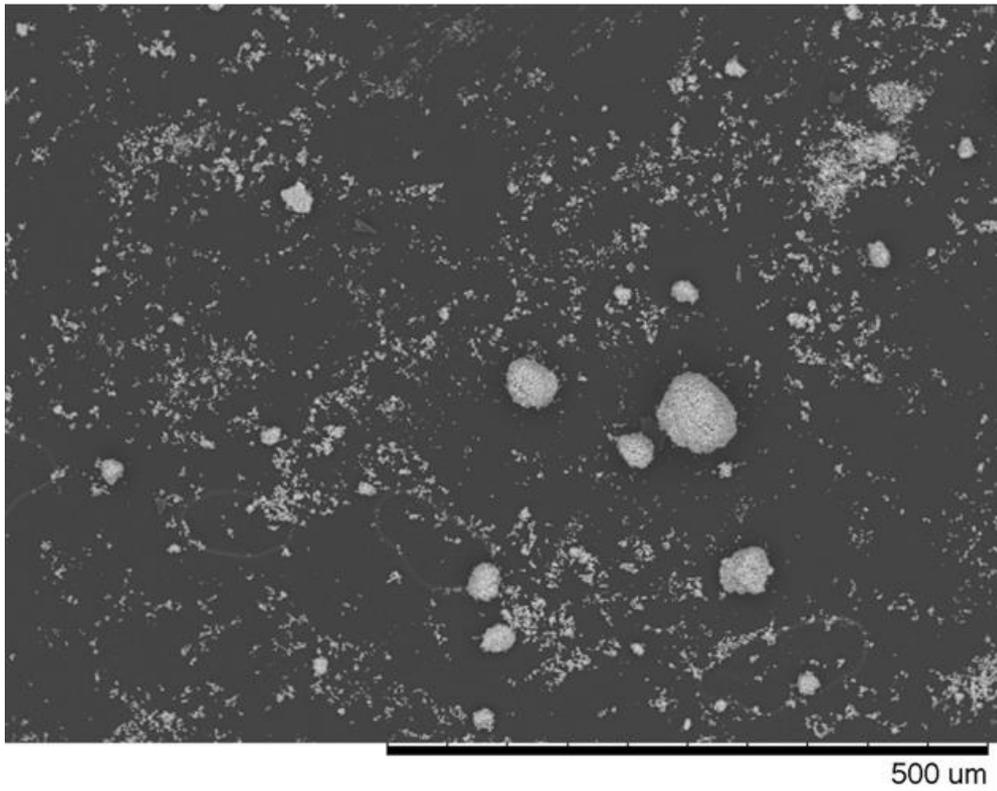


Рисунок 3.6 – Микрофотография частиц ZnO

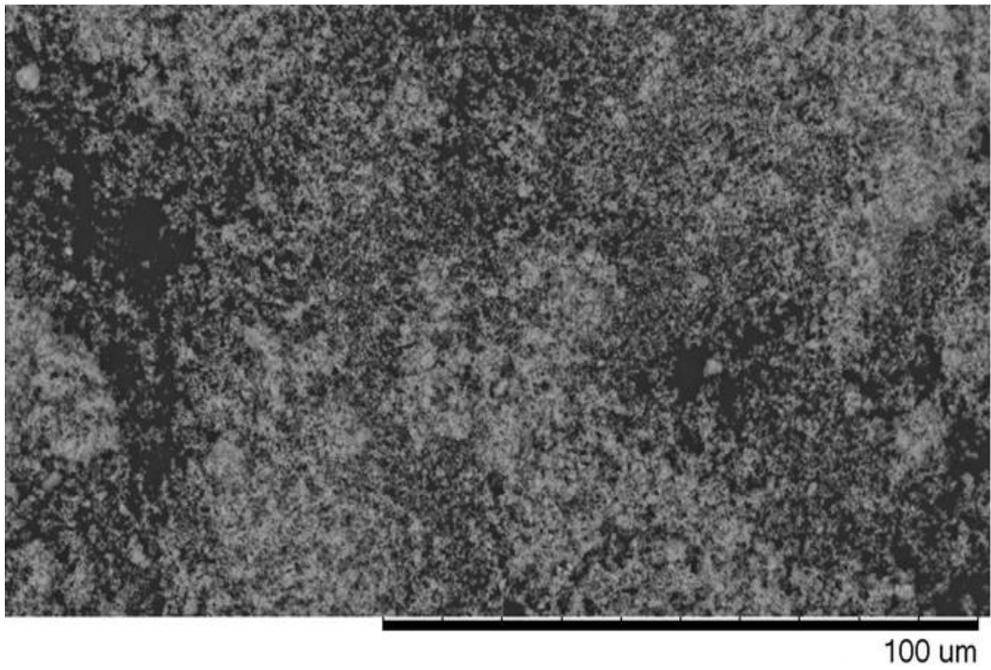


Рисунок 3.7 – Микрофотография частиц TiO_2

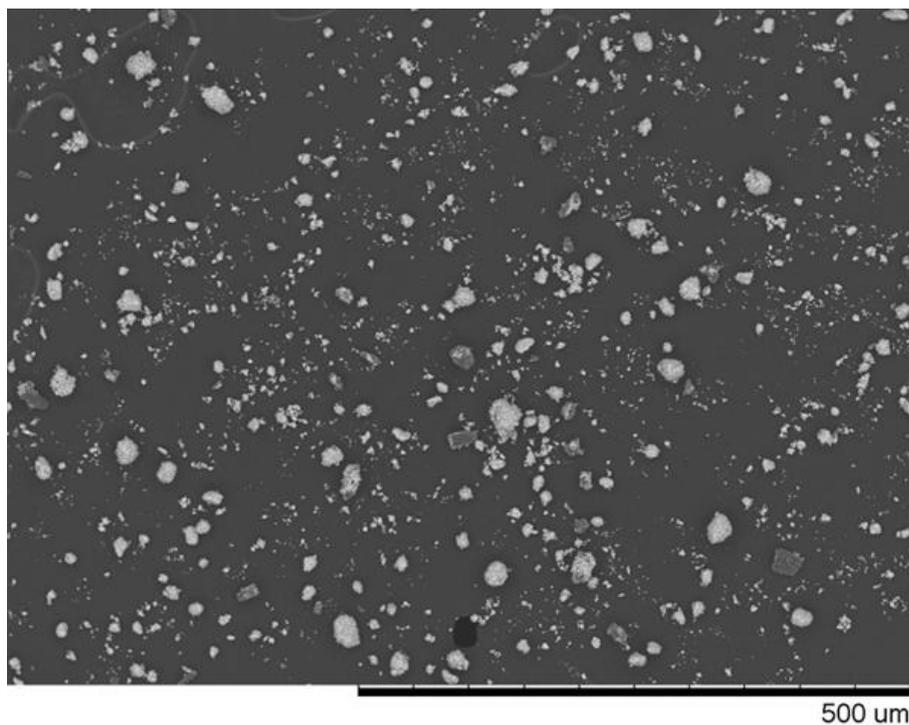


Рисунок 3.8 – Микрофотография частиц исходной смеси реагентов до механической активации $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

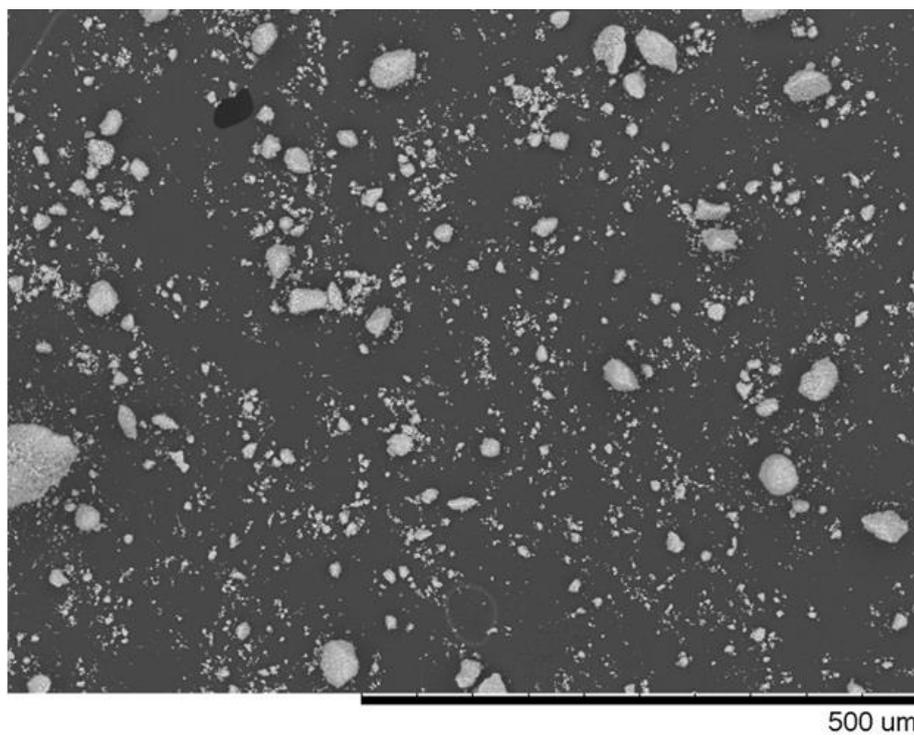


Рисунок 3.9 – Микрофотография частиц исходной смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ после механической активации в течении 60 минут

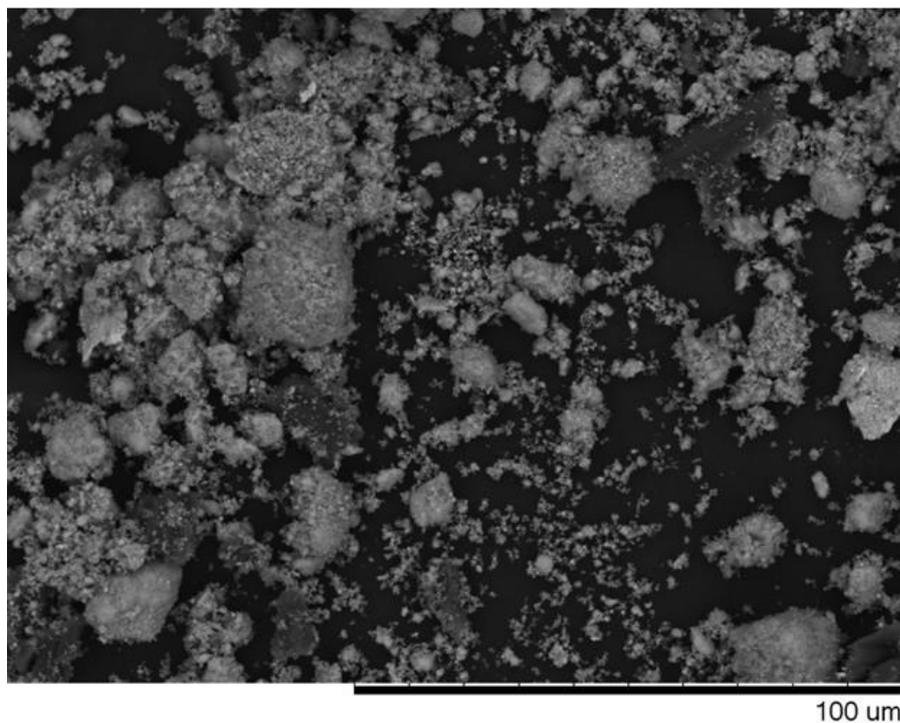


Рисунок 3.10 – Микрофотография частиц исходной смеси реагентов до механической активации $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

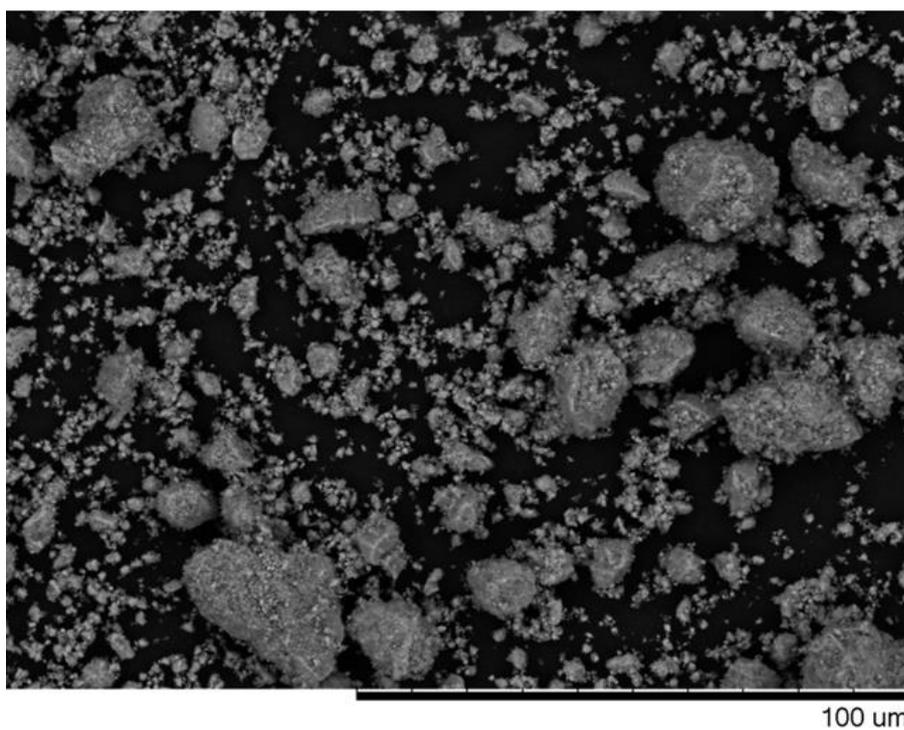


Рисунок 3.11 – Микрофотография частиц исходной смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ после механической активации в течении 60 минут

Таблица 3.2 – Результаты исследования СЭМ

Наименование	$D_{ч}$, мкм
Fe_2O_3	2
Li_2CO_3	9
ZnO	3
TiO_2	1.2
$Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ (исходная)	2
$Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ (МА 60 мин)	1.6
$Fe_2O_3-Li_2CO_3-TiO_2$ (исходная)	1.9
$Fe_2O_3-Li_2CO_3-TiO_2$ (МА 60 мин)	1.5

По рассчитанным данным видно, что средний размер частиц исходной смеси составил 2 мкм для состава $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ и 1.9 мкм для состава $Fe_2O_3-Li_2CO_3-TiO_2$, и данное значение определяется размером частиц оксида железа вследствие его основного содержания в составе (более 85 % для всех составов). Наблюдается также уменьшение размеров агломератов, особенно для карбоната лития в результате растирания и перемешивания смеси в агатовой ступке и последующего протирания через сито.

После проведения механической активации в течение 60 минут частицы карбоната лития не наблюдаются, что указывает на очень малую дисперсность данных частиц. Если сравнить микрофотографии агломератов частиц при большом увеличении (рисунок 3.12 и 3.13), то можно увидеть более плотную структуру агломератов для механоактивированной смеси по сравнению с исходной.

Таким образом, можно предположить, что активированная смесь состоит из плотно сплетенных между собой частиц исходных реагентов, что в дальнейшем может привести к ускорению процесса синтеза феррита из-за сокращения диффузионного пути катионов.

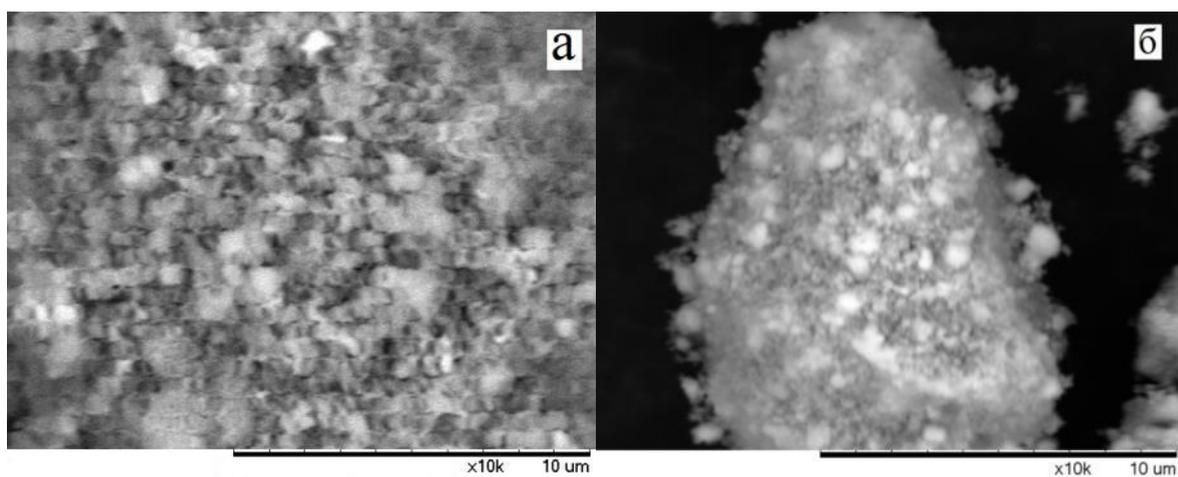


Рисунок 3.12 – Микрофотография агломерата исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - Li_2CO_3 - ZnO до (а) и после (б) механической активации в течение 60 минут

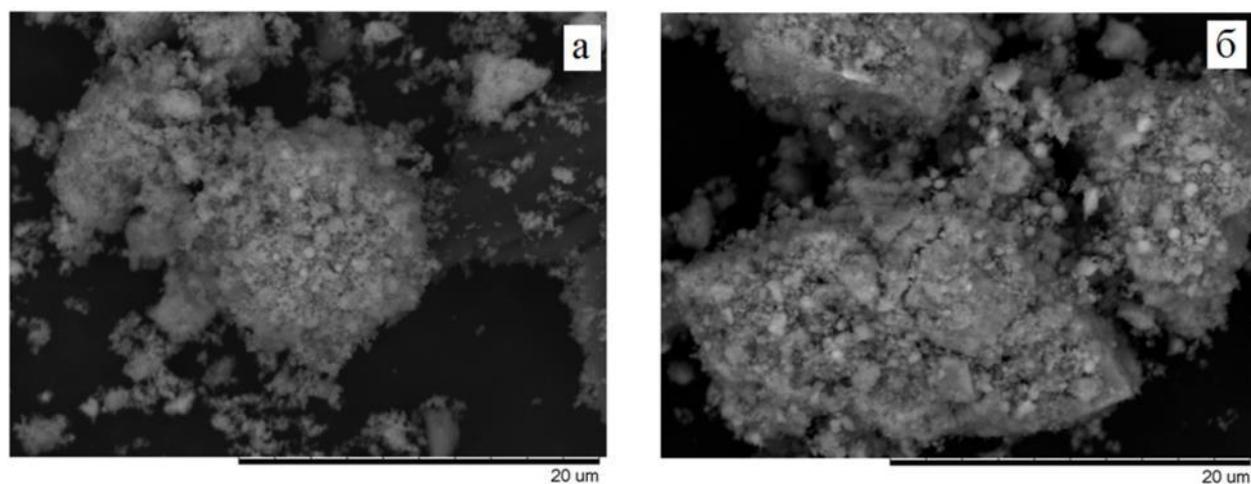


Рисунок 3.13 – Микрофотография агломерата исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - Li_2CO_3 - TiO_2 до (а) и после (б) механической активации в течение 60 минут.

3.1.3 Анализ дисперсности исходных реагентов методом лазерной дифракции

При анализе размера порошковых смесей методом лазерной дифракции распределение по размерам частиц представляют в виде гистограмм. В таких гистограммах процентной доле частиц, лежащей в некотором диапазоне от d до $d+\Delta$, соответствует столбик на гистограмме. При исследовании методом лазерной дифракции за средний размер частиц принимают – это диаметр сферы, имеющей такой же объем или вес, что и исследуемая частица (эквивалентная сфера).

Результаты определения размеров частиц исследуемых порошков, полученные методом лазерной дифракции представлены на рисунках 3.14-3.23. Основные характеристики распределений частиц по размерам представлены в таблице 3.3.

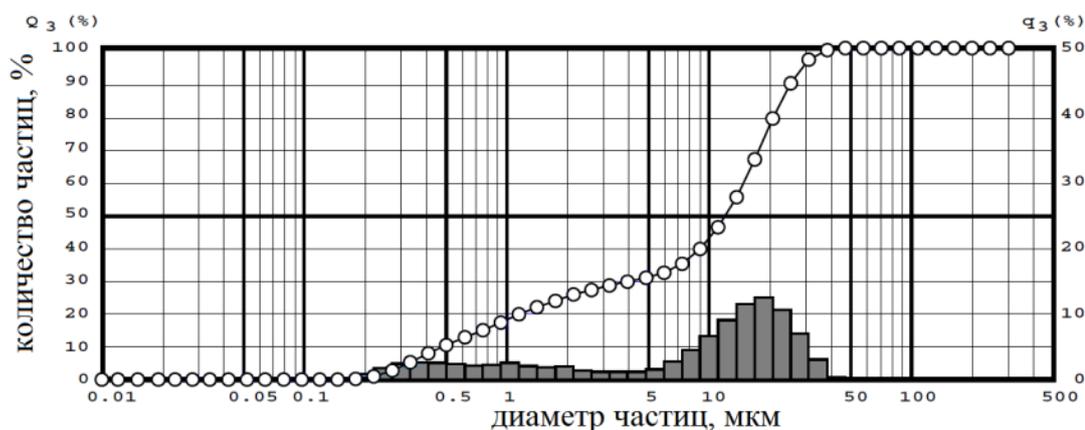


Рисунок 3.14 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для Fe_2O_3

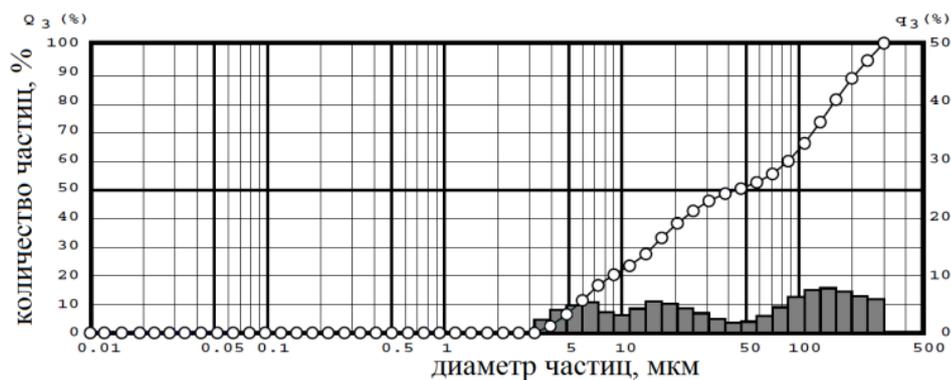


Рисунок 3.15 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для Li_2CO_3

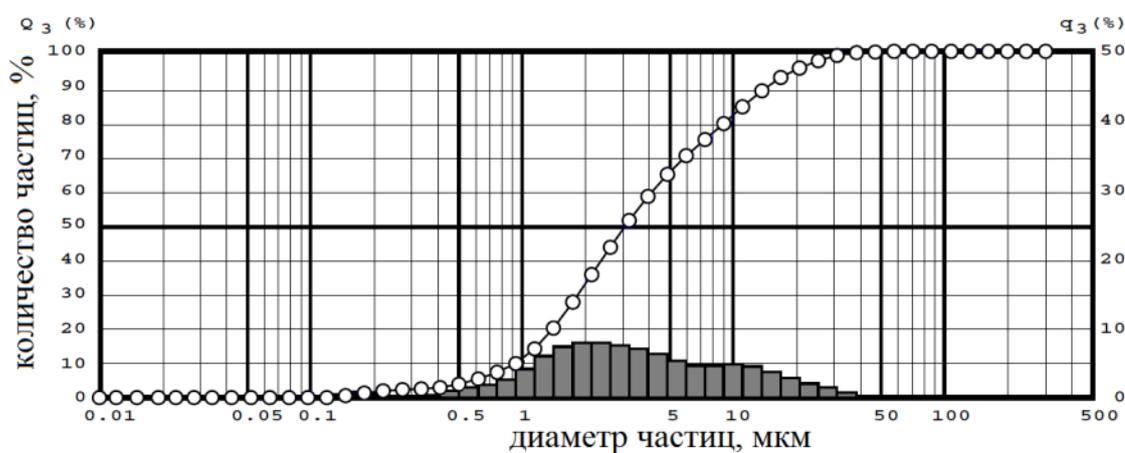


Рисунок 3.16 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для ZnO

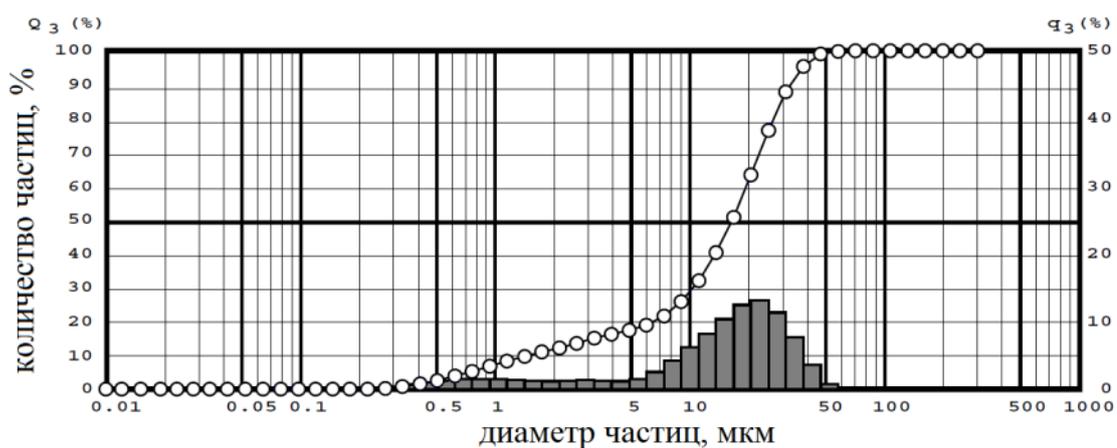


Рисунок 3.17 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси Fe_2O_3 - Li_2CO_3 до механической активации

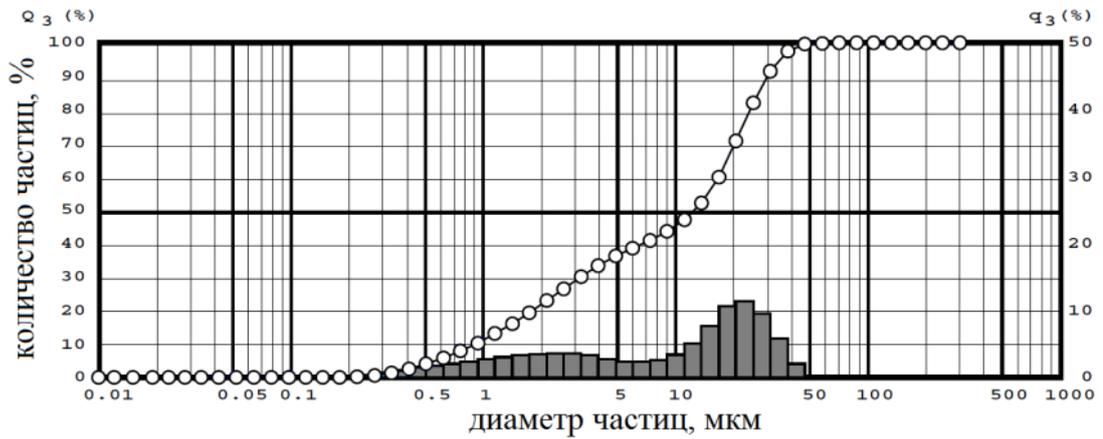


Рисунок 3.18 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ после механической активации

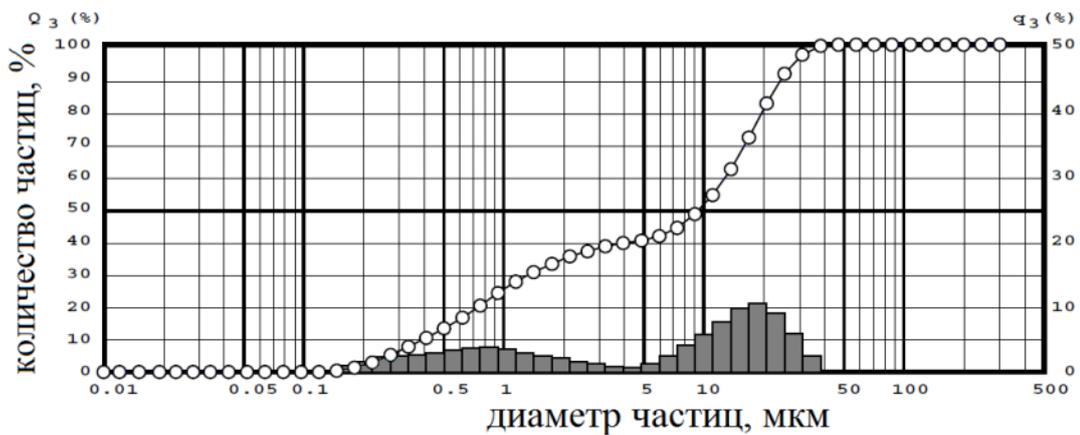


Рисунок 3.19 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ до механической активации

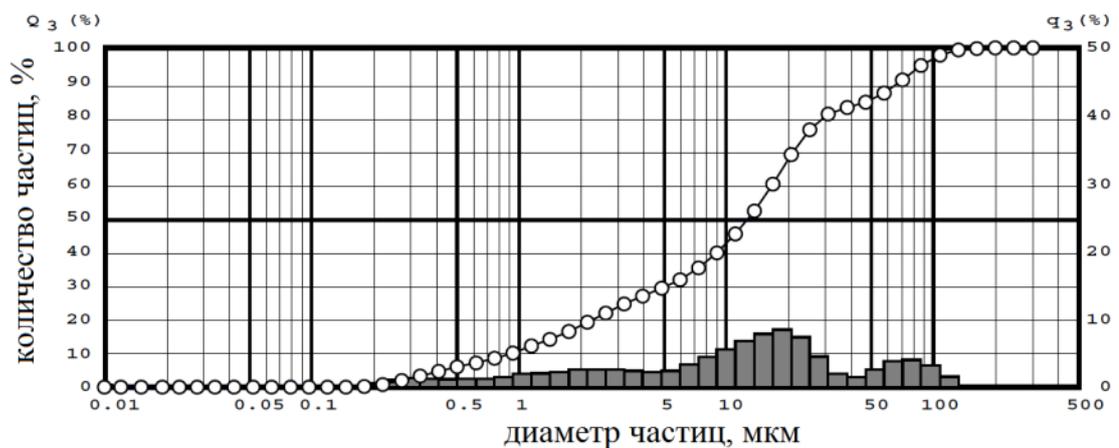


Рисунок 3.20 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ после механической активации

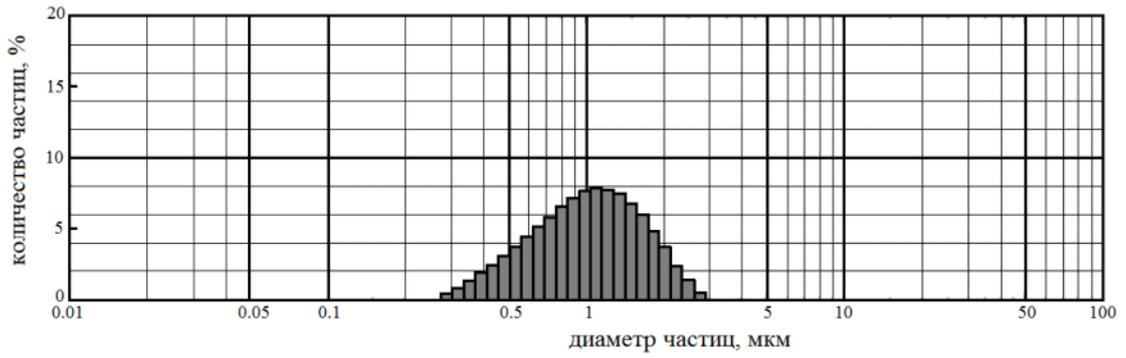


Рисунок 3.21 – Объемное интегральное распределения частиц по размерам для TiO_2

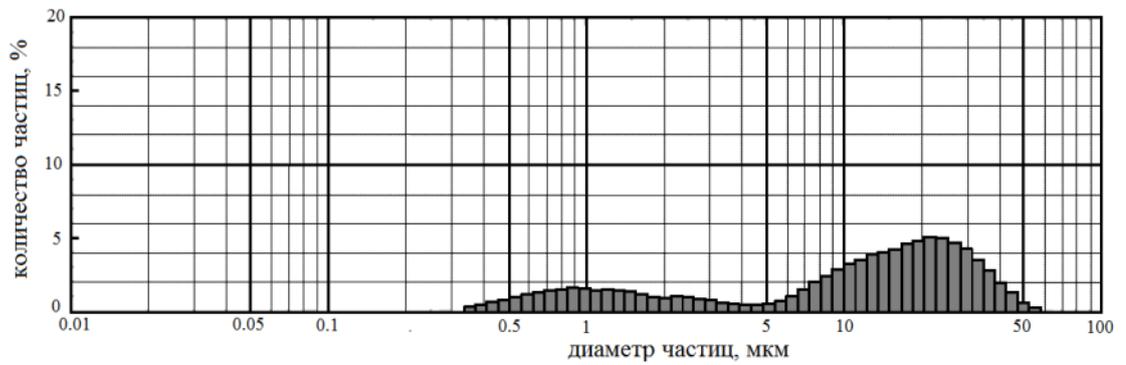


Рисунок 3.22 – Объемное интегральное распределение частиц по размерам смеси Fe_2O_3 - Li_2CO_3 - TiO_2 до механической активации

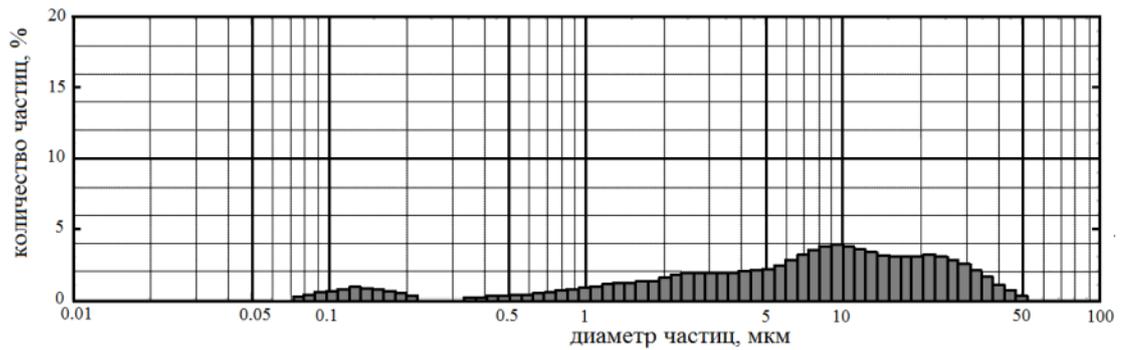


Рисунок 3.23 – Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам смеси Fe_2O_3 - Li_2CO_3 - TiO_2 после механической активации

Таблица 3.3 – Характеристики распределения частиц по размерам

Образец	D ₁₀ , мкм	D ₅₀ , мкм	D ₉₀ , мкм
Fe ₂ O ₃	0.48	12.12	25.60
Li ₂ CO ₃	5.66	47.19	212.85
ZnO	0.93	3.11	14.59
TiO ₂	0.497	1.018	1.858
Fe ₂ O ₃ + Li ₂ CO ₃	1.45	16.46	32.91
MA Fe ₂ O ₃ + Li ₂ CO ₃	0.90	12.41	29.94
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ -ZnO	0.39	9.56	24.62
MA Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ -ZnO	0.91	12.77	68.27
Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ - TiO ₂	0.76	12.766	31.88
MA Fe ₂ O ₃ -Li ₂ CO ₃ - TiO ₂	0.702	7.818	26.56

Размеры частиц оксида железа характеризуются бимодальным распределением с широким размытым пиком в диапазоне 0.2-5 мкм и более узким пиком в диапазоне 5-40 мкм. Средний размер частиц составил 12.12 мкм.

Для карбоната лития распределение частиц по размерам имеет несколько пиков, общий диапазон которых 3 мкм – 300 мкм со средним размером частиц 47.19 мкм.

Оксид цинка характеризуется широким почти мономодальным распределением в диапазоне 0.1 – 40 мкм. Средний размер частиц составил 3.11 мкм.

Оксид титана также характеризуется мономодальным распределением в диапазоне 0.3-3 мкм со средним размером частиц 1 мкм.

Для немеханоактивированных реакционных смесей исходных реагентов всех составов (Fe₂O₃-Li₂CO₃, Fe₂O₃-Li₂CO₃-ZnO, Fe₂O₃-Li₂CO₃-TiO₂) распределение частиц по размерам имеет вид аналогичный для оксида железа из-за преимущественного преобладания последнего в смеси.

Для механоактивированных смесей исходных реагентов заметно увеличение количества мелкодисперсных частиц в диапазоне 0.5 – 5 мкм для состава Fe₂O₃-Li₂CO₃. Это связано с тем, что в результате измельчения металлические шары разбивают крупные частицы от 10 до 50 мкм превращая их в более мелкие.

Однако для реакционных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ наблюдается увеличение крупнодисперсных частиц (см. рис. 3.20) в диапазоне 50-100 мкм, что связано с образованием агломератов в результате механической активации. Для состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ характерно увеличение количества мелкодисперсных частиц в диапазоне 0.5 – 5 мкм, а так же появление области с размером частиц в диапазоне 0.1-0.2 мкм (см. рис. 3.23).

Таким образом, результаты лазерной дифракции показали схожий результат с микроскопическим анализом исследуемых порошков. Закономерности изменения размеров частиц в результате механической активации позволяют сделать вывод об уменьшении размеров частиц ферритовых порошков в процессе механического измельчения и одновременной их агломерации.

3.1.4 Анализ удельной поверхности порошков методом БЭТ

Измерения величины удельной поверхности методом БЭТ, значения которых представлены в таблице 4-5, проводились по трём образцам для каждого состава. Изменения проводились при нагревании образца в токе смеси газов (гелий+азот) при 120°C в течение 30 минут.

Таблица 3.4 – Результаты исследования методом БЭТ удельной поверхности частиц для смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

Образец	Навеска образца, г	Величина удельной поверхности, Суд, м ² /г	Среднее значение величины S _{ср} , м ² /г
Fe_2O_3	0,44	8,73 8,72 8,75	8,73
Li_2CO_3	0,23	1,57 1,47 1,54	1,54
<u>ZnO</u>	0,24	4,83 5,1 4,97	4,97
TiO_2	0,28	7,009 7,462 7,513	7,33
исходный $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$	0,1784	8,33 8,37 8,28	8,33
МА 60 мин $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$	0,3868	24,83 24,86 24,77	24,83

По данным, представленным в таблице 3.4 можно заметить, что величина удельной поверхности увеличивается при увеличении времени механоактивации, что обусловлено увеличением дефектности частиц и уменьшением их размера.

Из вышеприведенных результатов можно сделать вывод, что механическая активация исходных реагентов в планетарной мельнице способствует уменьшению среднего размера частиц порошковых реагентов до субмикронного диапазона и одновременному образованию крупных агломератов плотной текстуры.

3.2 Влияние механической активации исходных реагентов на твердофазные взаимодействия в ферритовых системах при их нагреве

3.2.1 Анализ исходной и механоактивированной смеси $Fe_2O_3-Li_2CO_3$ при неизотермическом нагреве методом термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии

С помощью термического анализа, включающего термогравиметрию и дифференциально сканирующую калориметрию, можно наблюдать прохождение реакции синтеза ферритов при определенных скоростях нагрева и изотермических выдержках. Для этого, исследуемые образцы, предварительно подвергнутые механическому активированию в планетарной мельнице при разном времени 0 мин (образец МА_0), 10 мин (образец МА_10), 60 мин (образец МА_60), 120 мин (образец МА_120) помещались в термический анализатор для измерений ТГ и ДСК кривых. Измерения проводились на воздухе в неизотермическом режиме с постоянной скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ или $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 900°C , затем следовало охлаждение со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На рис. 3.24 представлен результат термического анализа для немеханоактивированного порошка реакционной смеси $Fe_2O_3-Li_2CO_3$.

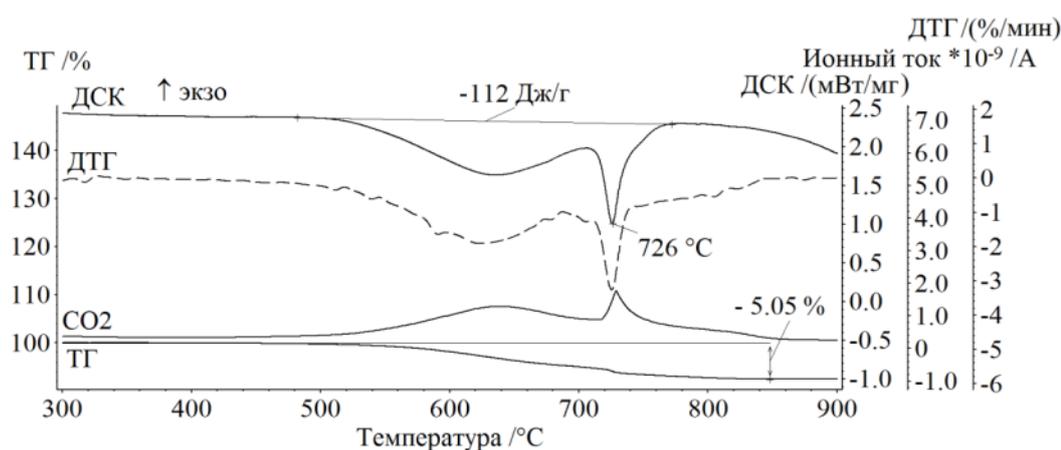


Рисунок 3.24 – Кривые ТГ/ДТГ/ДСК и масс-спектрометрии для порошка реакционной смеси $Fe_2O_3-Li_2CO_3$ (образец МА_0)

Как можно видеть для порошковой смеси на ТГ кривой наблюдается размытый весовой спад, начинающийся с температуры $\sim 500^\circ\text{C}$. Этому весовому

спаду соответствует эндотермический пик на кривой ДСК, который хорошо коррелирует с зависимостью ДТГ.

Указанные весовые изменения обусловлены взаимодействием оксида железа и карбоната лития и, как показывают данные по масс-спектрометрии, сопровождаются выделением углекислого газа с соответствующей потерей массы. Расчетное изменение веса образца за счет улетучивания CO_2 , определенное по формуле $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{CO}_2\uparrow$, составляет 5.044 вес. %, что согласуется с измеренными ТГ данными.

Как видно из ДТГ кривой потеря веса имеет двухступенчатый характер. Согласно наблюдаемым эндотермическим эффектам на ДСК кривой реакция на первом участке протекает в интервале температур 500-700 °С и связана с разложением карбоната лития. Второй участок изменения веса образца происходит при плавлении карбоната лития при температуре 726 °С, что согласуется с литературными данными по температуре плавления Li_2CO_3 , равной 730 °С [127].

Далее в работе приведены результаты влияния механической активации смеси исходных реагентов на прохождение реакции взаимодействия оксида железа и карбоната лития.

На рис. 3.25 приведены ТГ (рис. 3.25а), ДТГ (рис. 3.25б) и ДСК (рис. 3.25в) кривые для реакционных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, механоактивированных при различном времени.

Из анализа кривых видно, что при небольшом времени механической обработки реакция взаимодействия карбоната лития и оксида железа происходит в высокотемпературной области 500-780 °С по двухэтапному механизму с разложением карбоната лития и его плавлением при ~730 °С. Вид кривых практически соответствует результатам термического анализа для немеханоактивированной смеси (см. рисунок 3.24).

С увеличением времени механической обработки до 60 минут и больше реакция смещается в область более низких температур 450-650 °С с одноэтапным разложением карбоната лития, что свидетельствует о резком повышении скорости

разложения карбоната лития в условиях повышенной плотности межчастичных контактов. Вероятно, в хорошо механоактивированных образцах интенсивности диффузионного обмена катионами лития и железа настолько возрастают, что к моменту достижения температуры плавления в свободном состоянии карбоната уже не остается.

Из анализа ДСК пика при 751 °С, соответствующий $\alpha \rightarrow \beta$ переходу в фазе LiFe_5O_8 (см. рис. из методики и рисунок 3.24), можно сделать вывод, что к концу реакции уже происходит образование литиевого феррита. Важным представляется анализ площади пиков ДСК для разных типов образцов. Поскольку площадь этого пика определяется энергозатратами при осуществлении полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в фазе LiFe_5O_8 , то наблюдаемые на рисунке 3.25в близкие значения в площади пиков $\alpha \rightarrow \beta$ перехода свидетельствует о практически одинаковой концентрации $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$, образующейся при неизотермическом обжиге механоактивированных при больших временах образцов.

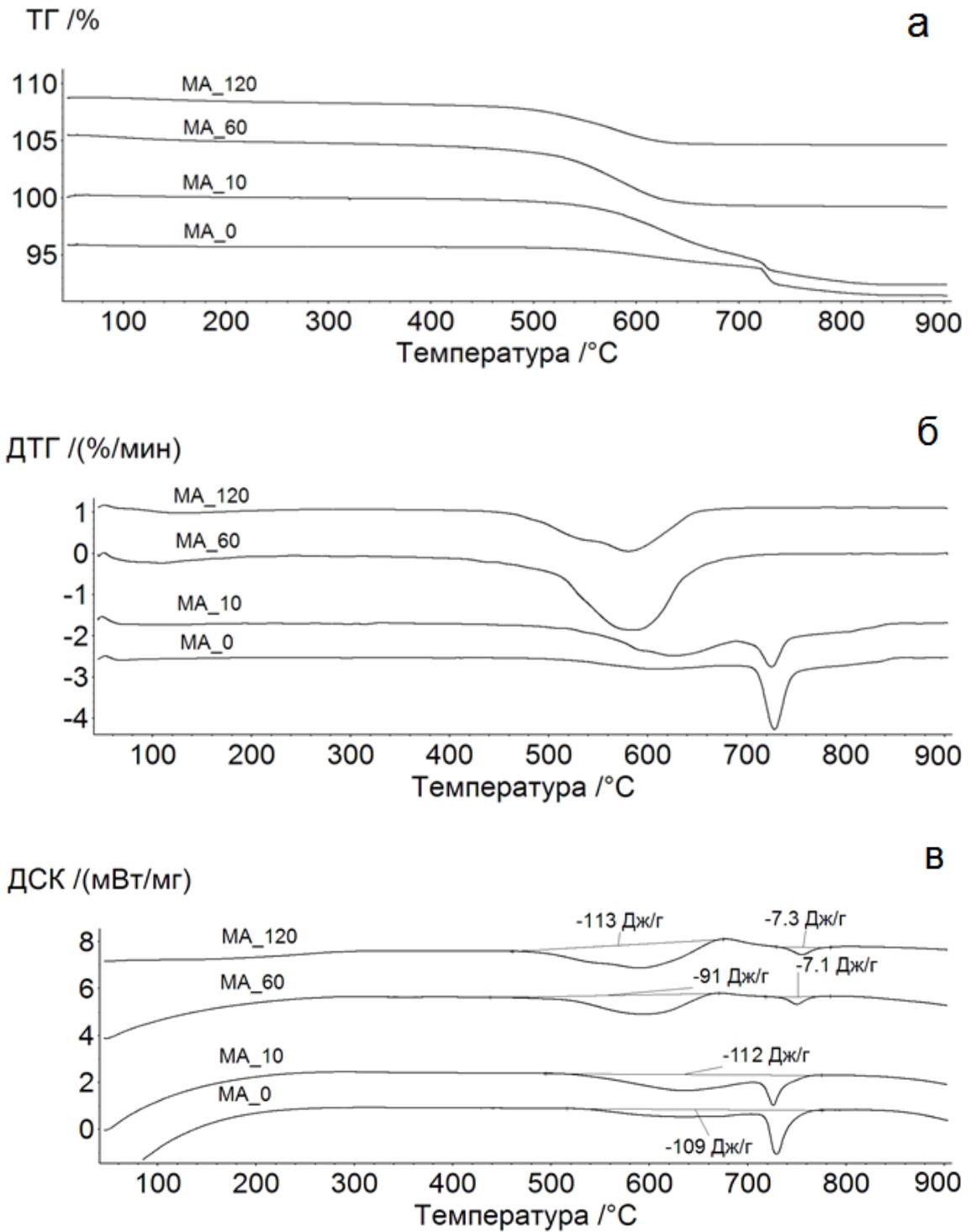


Рисунок 3.25 – Кривые ТГ/ДТГ/ДСК для механоактивированных при различном времени реакционных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

На рис. 3.26 представлена зависимость конечной температуры реакции разложение карбоната лития от времени механической активации для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, из которой видно резкое уменьшение температуры при увеличении

времени МА до 60 минут, затем температура реакции уменьшается плавно для образцов, механоактивированных при больших временах.

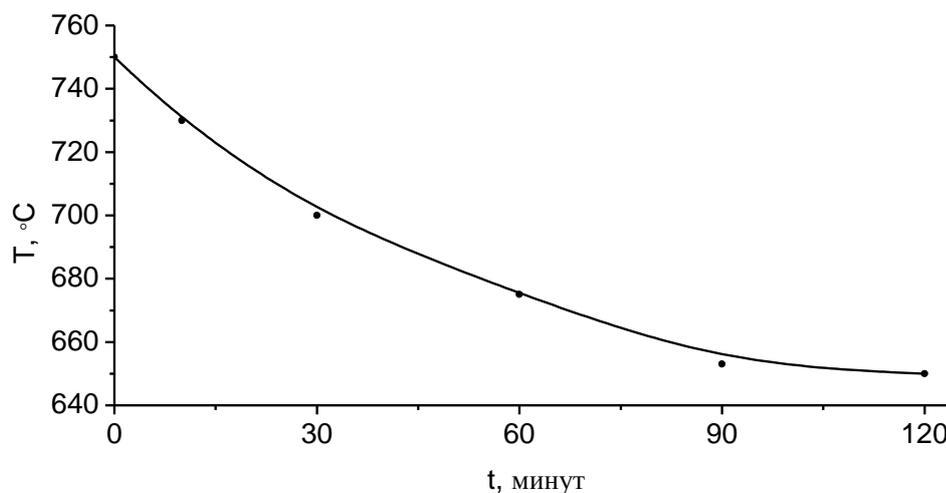


Рисунок 3.26 – Зависимость конечной температуры реакции разложения карбоната лития от времени механической активации для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

Далее был проведен эксперимент по влиянию компактирования образцов на протекание реакции синтеза для образцов МА_60. На рис. 3.27 и 3.28 приведены температурные зависимости ТГ/ДТГ/ДСК для смеси, свободно засыпанной в тигель (рис. 3.27) и смеси, компактированной при 200 МПа (рис. 3.28). Из анализа кривых видно, что как для порошковой смеси, так и для компактированной, реакция взаимодействия Fe_2O_3 и Li_2CO_3 протекает практически в один этап в интервале температур 500-700°C. Площади пиков ДСК, соответствующие реакции разложения карбоната лития и переходу $\alpha \rightarrow \beta$ в фазе LiFe_5O_8 , имеют близкие значения.

Если энтальпия $\alpha \rightarrow \beta$ перехода соответствует количеству упорядоченной модификации фазы литиевого феррита, то величина весовых изменений при прохождении через температуру Кюри характеризует суммарное содержание обеих модификаций LiFe_5O_8 . Эти изменения удобно характеризовать кривыми ДТГ, являющимися производными от кривых ТГ.

На рис. 3.29 представлены ТГ и ДТГ кривые, измеренные на охлаждении при приложении магнитного поля при термическом анализе, из которых также видно практически одинаковый результат по температуре Кюри для образцов в

виде порошка и прессовки.

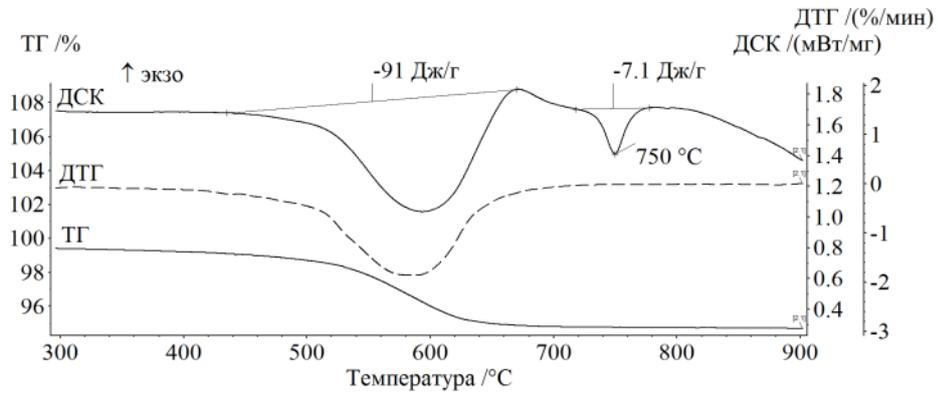


Рисунок 3.27 – Кривые ТГ/ДТГ/ДСК и масс-спектрометрии для порошка реакционной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (образец МА_60)

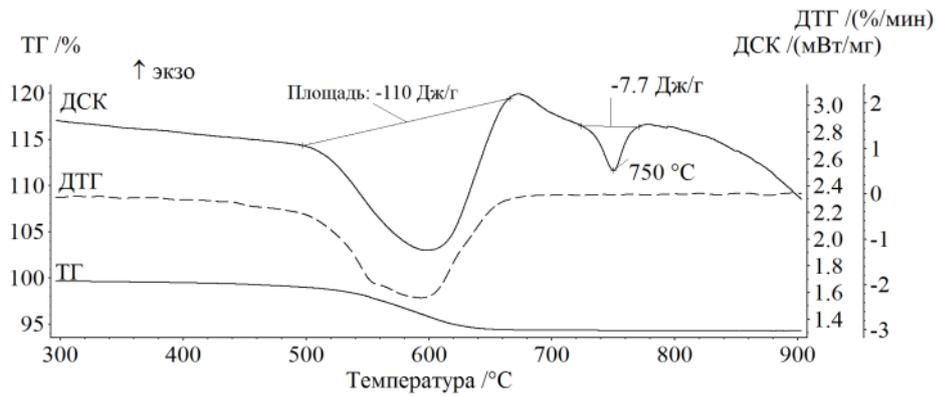


Рисунок 3.28– Кривые ТГ/ДТГ/ДСК и масс-спектрометрии для пресс-порошка реакционной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (образец МА_60)

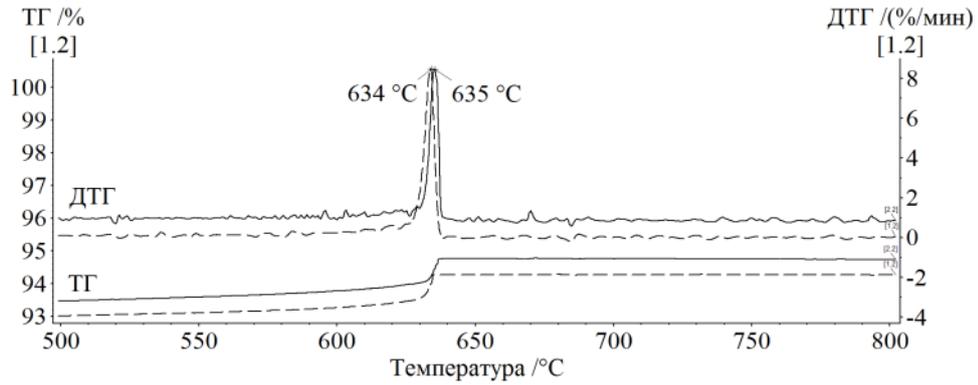


Рисунок 3.29 – Кривые ТГ/ДТГ для порошка (сплошная линия) и пресс-порошка (пунктирная линия)

Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии значительного эффекта компактирования смеси при проведении синтеза литиевого феррита из механоактивированных реагентов.

На рисунке 3.30 представлена зависимость насыпной плотности механоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ от времени механической активации. Для данной зависимости характерно существенное увеличение плотности компакта от увеличения времени механической активации. Установлено, что при увеличении времени механической активации свыше 60 минут насыпная плотность практически не изменяется.

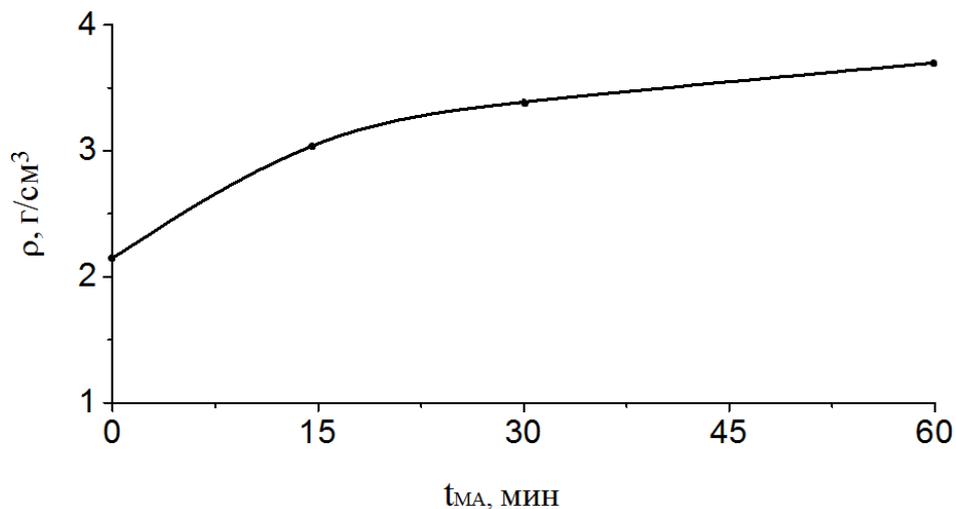
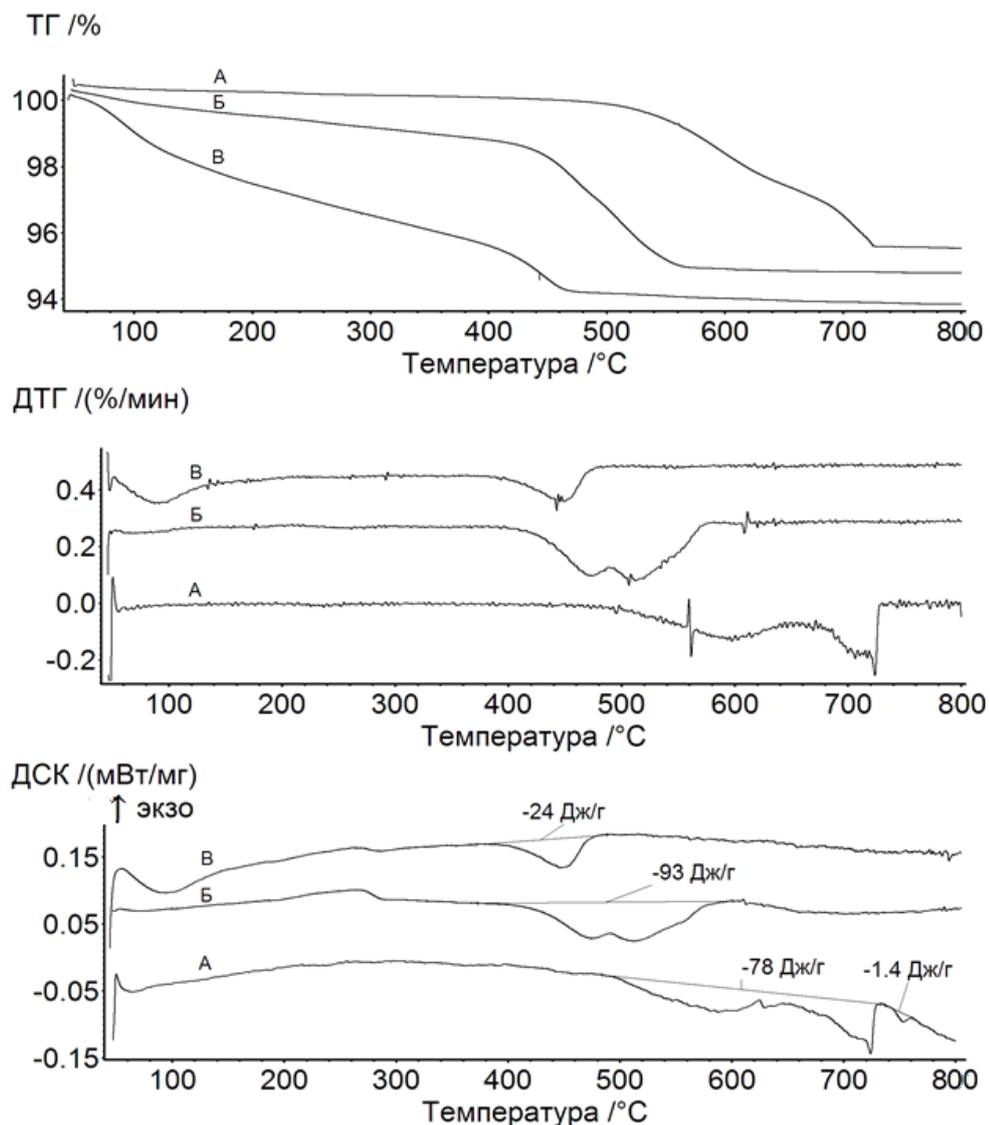


Рисунок 3.30 – График зависимости насыпной плотности механически активированной смеси от времени механической активации

3.2.2 Анализ исходной и механоактивированной смеси $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ при неизотермическом нагреве методом термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии

Так же как и для состава чистого литиевого феррита, образцы на основе реагентов литий-цинкового феррита $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ до и после механической активации помещались в термический анализатор для измерения ТГ/ДСК зависимостей.

На рис. 3.31 приведены кривые ТГ/ДТГ/ДСК для исходной (рис. 3.31, образец А) и механоактивированной в течение 5 минут (рис. 3.31, образец Б) и 60 минут (рис. 3.31, образец В) смеси реагентов $Li_2CO_3-Fe_2O_3-ZnO$.



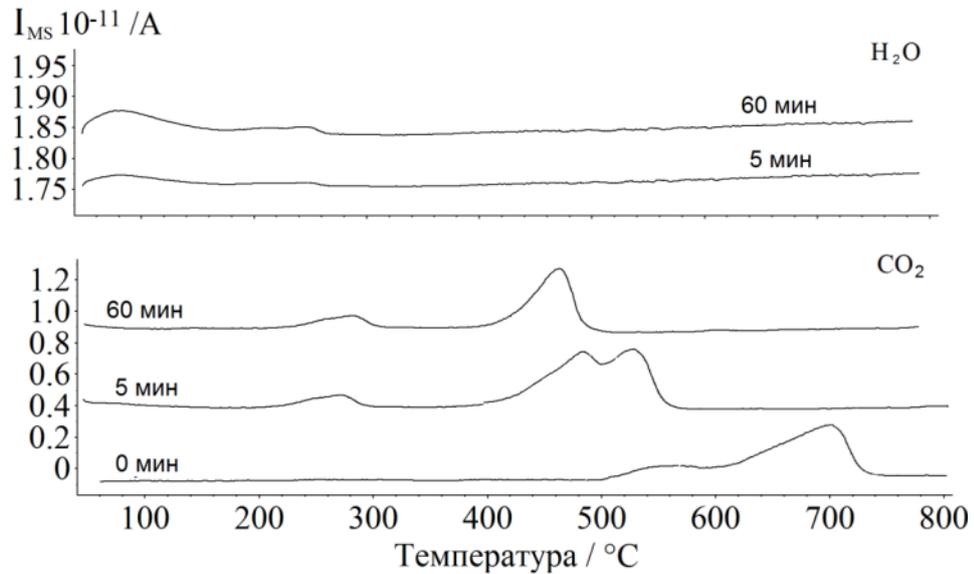


Рисунок 3.31 – ТГ/ДСК и МС кривые для смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

Независимо от способа подготовки реакционной смеси на кривых ТГ наблюдается размытый весовой спад. Для образцов А потеря веса начинается с температуры $\sim 500^\circ\text{C}$. Для образцов Б и В процесс потери веса начинается при значительно более низкой температуре. Этим весовым спадам соответствуют эндотермические пики на кривых ДСК, которые хорошо коррелируют с зависимостями ДТГ.

Кривые ТГ/ДТГ/ДСК для образцов А имеют характерные признаки образования литиевых ферритов и свидетельствуют о полном завершении разложения карбоната лития при неизотермическом обжиге. Вид кривых указывает на двухступенчатый процесс протекания реакции: первый связан с взаимодействием карбоната лития и оксида железа, второй с разложением карбоната лития при температуре $\sim 720^\circ\text{C}$. Реакция сопровождается выделением только CO_2 . Основная потеря массы составляет $-3.95 \pm 0.1\%$ и это значение соответствует величине, рассчитанной для потери массы процесса: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = 5\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{CO}_2$. На кривых ДСК (рисунке 3.31, образец А) наблюдается маленький эндотермический пик (1.3 Дж/г) при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$, связанный с полиморфным переходом $\alpha \rightarrow \beta$ в образовавшейся переходной фазе $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

Из результатов, полученных для механоактивированных образцов следует, что

потеря веса в таких образцах начинается при значительно более низких температурах и зависит от времени механоактивации. Для образцов Б наблюдается незначительный спад на кривых ТГ до температуры ~ 420 °С, в то время как основная потеря веса происходит в интервале температур 420-580 °С. Иная картина наблюдается для образцов В, для которых характерно значительное изменение веса уже при низких температурах. Значение величин изменения массы выше расчётного значения по реакции и составляет ~ -4.2 % для образцов Б и ~ -6 % для образцов В. Для таких образцов кривые ДСК показывают несколько пиков. Здесь присутствует сложный пик в низкотемпературной области, связанный с наложением протекания эндотермической и экзотермической реакций. Масс-спектрометрические данные для таких образцов показывают, что при температуре ~ 100 °С наблюдается испарение влаги из образцов, а в температурной области 200-300 °С происходит существенное увеличение выхода CO_2 . Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемое большее изменение веса образцом при их нагреве, скорее всего, связано с выходом адсорбированных образцом во время механической активации CO_2 и H_2O .

Далее широкий пик в интервале температур 400-600 °С для образцов Б, который сужается и смещается в область меньших температур для образцов В. Судя по величине площади пика ДСК для образцов В, намного меньшей чем для образцов А и Б, основная часть реакции фазообразования феррита протекает к началу эндотермы.

На рисунке 3.32 представлен термомагнитометрический анализ, выполненный на этапе охлаждения образцов в печи термического анализатора. ДТГ кривая для исходной смеси показывает размытый сложный пик, из которого видно образование нескольких магнитных фаз, включая фазу литиевого феррита ($T_c=630$ °С) и литий-замещенные фазы с более низкими температурами Кюри. На ТГ кривых все остальных образцов наблюдаются весовые скачки в области температуры Кюри литий-цинкового феррита с химической формулой $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$. Причем, высота пика ДТГ увеличивается с увеличением времени предварительной механической активации образцов, что говорит о большем

образовании конечной фазы литий-цинкового феррита в этих образцах.

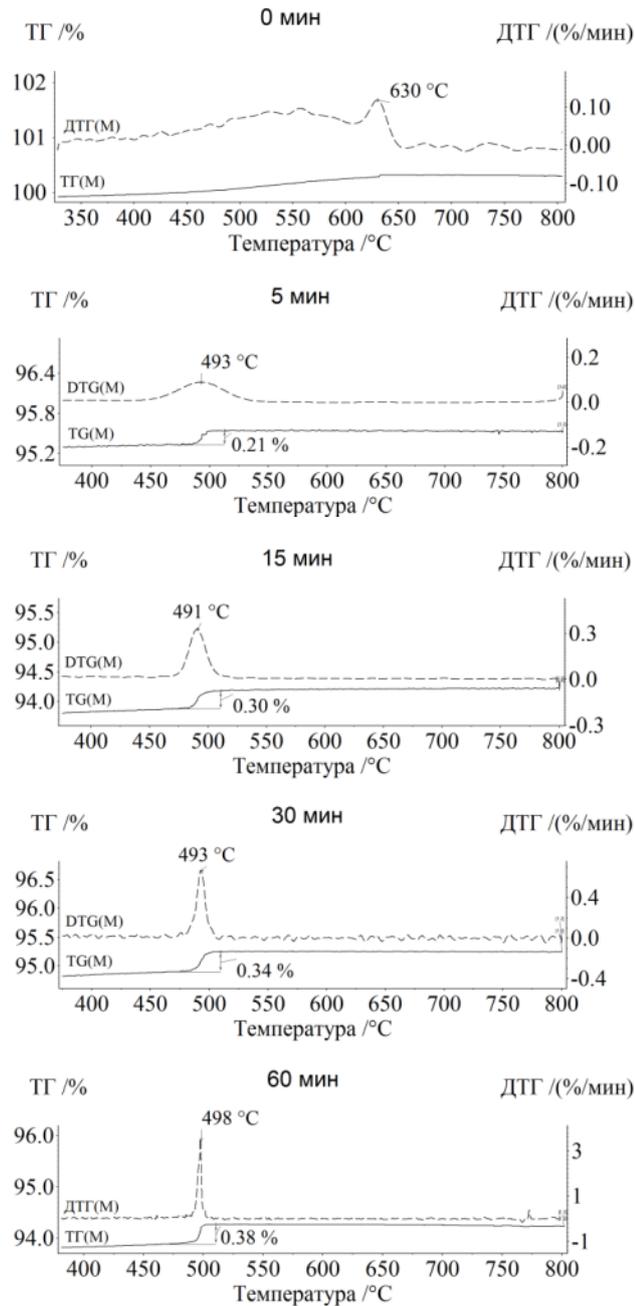


Рисунок 3.32 – Термомагнитометрический анализ образцов на основе ферритовой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ предварительно активированной при различном времени

Следовательно, механоактивация смеси значительно повышает скорость образования литий-замещенного цинком феррита

3.2.3 Анализ исходной и механоактивированной смеси $Fe_2O_3-Li_2CO_3-TiO_2$ при неизотермическом нагреве методом термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии

На рис. 3.33 приведены кривые ТГ/ДТГ/ДСК для исходной (рисунке 3.33, образец А) и механоактивированной в течение 5 минут (рисунке 3.33, образец Б) и 60 минут (рисунке 3.33, образец В) смеси реагентов $Li_2CO_3-Fe_2O_3-TiO_2$.

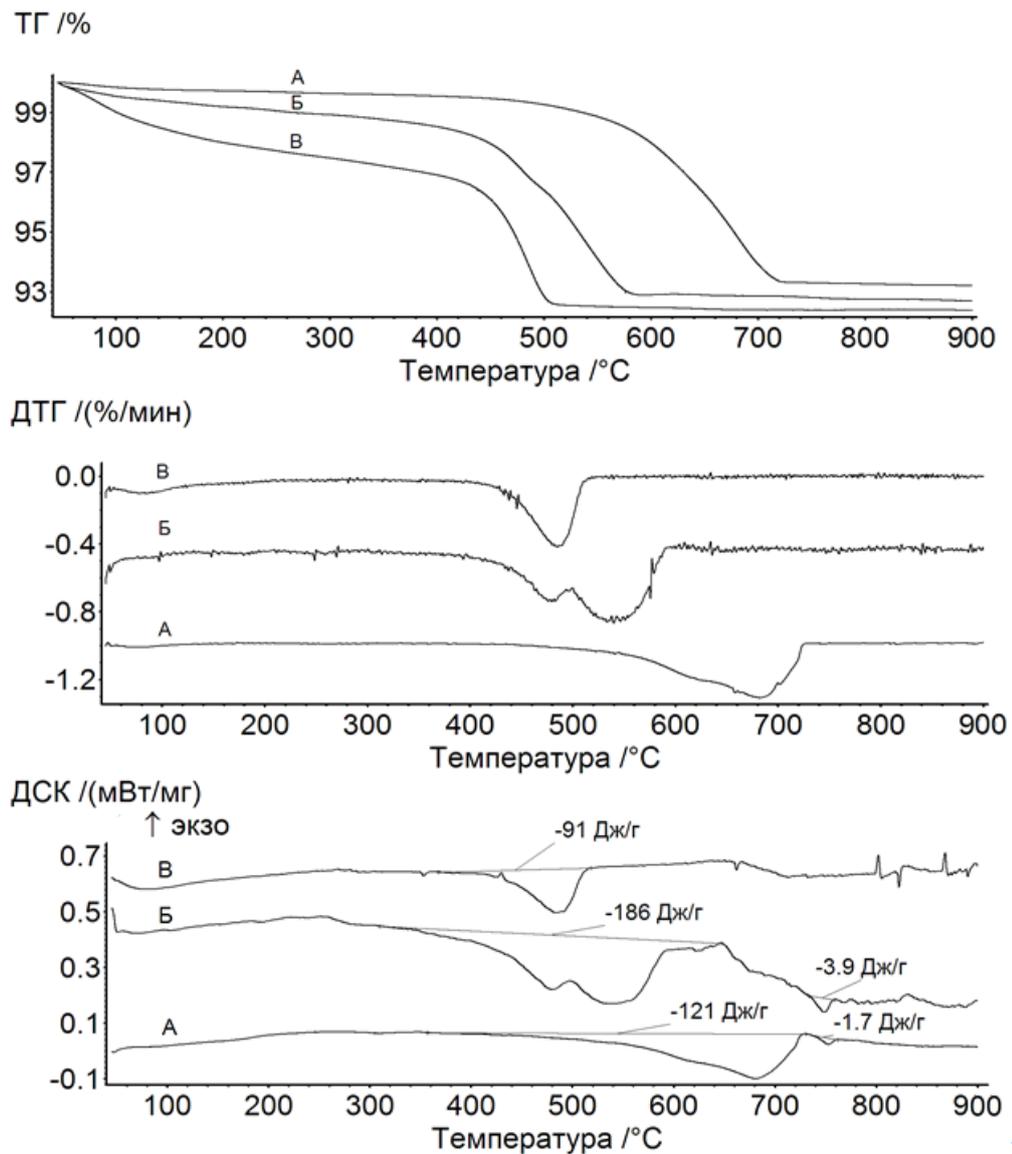


Рисунок 3.33 – ТГ/ДСК кривые для смеси реагентов $Fe_2O_3-Li_2CO_3-TiO_2$

Термический анализ показал, что температурный интервал протекания реакции, сопровождающийся потерей веса образцов, зависит от времени механической обработки. В целом характер неизотермического синтеза литий-

титанового феррита схож с фазообразованием литий-цинкового феррита. Кривые ТГ/ДТГ/ДСК для образцов А имеют характерные признаки образования литиевых ферритов и свидетельствуют о полном завершении разложения карбоната лития при неизотермическом обжиге. Процесс разложения связан с взаимодействием карбоната лития и оксида железа. Реакция сопровождается выделением только CO_2 , что подтверждается масс-спектрами. Основная потеря массы составляет 6.17 ± 0.1 % и это значение соответствует величине, рассчитанной для потери массы процесса: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3.7\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.7\text{TiO}_2 = 3.3\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 + \text{CO}_2$.

Потеря массы для механоактивированных образцов составляет ~ -7.2 % для образцов Б и ~ -7.5 % для образцов В, что значительно превышает расчетные значения потери веса по выходу CO_2 . На кривых ДСК (рисунке 3.33, образцы А и Б) наблюдаются эндотермические пики при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$, связанные с $\alpha \rightarrow \beta$ переходом в переходной фазе $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Таким образом, все наблюдаемые закономерности для синтеза литий-цинкового феррита повторяются и для литий-титанового феррита.

Из результатов, полученных для механоактивированных образцов следует, что потеря веса в таких образцах начинается при значительно более низких температурах и зависит от времени механоактивации. Следовательно, механоактивация смеси значительно повышает скорость образования литий-титанового феррита.

3.3 Кинетический анализ синтеза литиевых ферритов

Применение кинетического анализа рассматривается в двух аспектах: в научном аспекте, кинетический анализ представляется, как совокупности отдельных стадий реакции в виде целостной модели позволяет глубже осмыслить сущность происходящих физико-химических процессов; в техническом аспекте кинетический анализ является средством сокращения данных. Из результатов измерений с большим количеством экспериментальных точек будет извлечена

информация в виде одной модели с несколькими параметрами. Эта модель в дальнейшем может использоваться для прогнозирования хода реакции в других температурных условиях и для оптимизации технологического процесса.

В данной работе при использовании кинетического анализа несколько раз исследовалось термическое поведение образца при различной скорости нагрева. Для моделирования процессов синтеза литиевых ферритов использовалось программное обеспечение «NETZSCH Thermokinetics».

3.3.1 Кинетический анализ $Fe_2O_3-Li_2CO_3$

В кинетическом анализе при использовании модель-независимых методов оценки кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя) нет необходимости в точном определении модели реакции до начала вычислений, поэтому эти методы на первый взгляд кажутся очень привлекательными. Однако, корректные результаты можно получить только в случае соблюдения ряда условий. Модель-независимый метод – метод изоконверсии – применим только в случае протекания в системе неразветвленных процессов, конечный состав реакционной смеси не должен зависеть от скорости нагрева.

В программном обеспечении Netzsch Thermokinetics модель-независимые методы используются как средство предварительной оценки параметров сложных реакций. Например, из графика Фридмана можно получить информацию о количестве стадий термического превращения. Наличие нескольких максимумов на графике зависимости кинетических параметров от парциальной реакции указывает на протекание многостадийного процесса. Помимо этого, можно получить значение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Однако, большинство процессов носит многостадийный характер, которые могут быть проанализированы только при помощи нелинейной регрессии. Следует отметить, что и для одностадийных процессов, расчет методом

нелинейной регрессии обеспечивает значительно лучшее качество приближения по сравнению с многокомпонентной линейной регрессией.

В данном разделе путем кинетического анализа синтеза литиевого феррита LiFe_5O_8 из смеси исходных реагентов и смеси реагентов после механической активации, были получены кинетические параметры, количественно описывающие кинетику процесса синтеза.

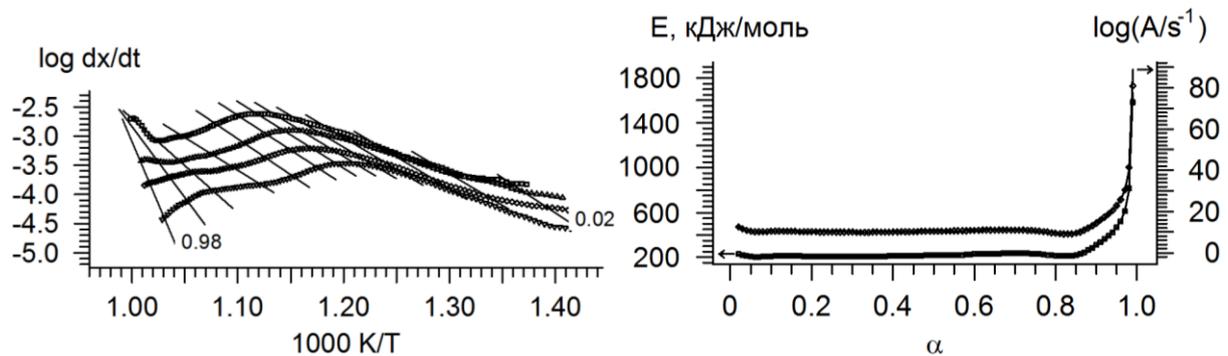


Рисунок 3.34 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

Математическую обработку полученных в работе ТГ кривых методом нелинейной регрессии производили по нескольким кинетическим моделям: модель Яндера, Авраами-Ерофеева, Гинстлинга-Бронштейна и др. Результатом таких расчетов являются: оптимальные параметры и их стандартные отклонения; статистические величины: коэффициенты корреляции и средняя ошибка приближения; критерий значимости Фишера для лучшей модели; графическое представление полученной кривой.

Из данных представленных в разделе 3.2.1 можно сделать вывод, что реакция взаимодействия карбоната лития и оксида железа происходит в высокотемпературной области $500\text{-}780 \text{ }^\circ\text{C}$ по двухэтапному механизму с разложением карбоната лития и плавлением при $\sim 730 \text{ }^\circ\text{C}$. Очевидно, что механизм реакции синтеза литиевого феррита является сложным и изменяется в ходе реакции. Следовательно, многоступенчатая модель используется для описания кинетики реакции. Наилучшее моделирование показали результаты при

использовании на первом этапе диффузионной модели по Яндеру, на втором по модели Гинстлинга-Бронштейна.

Результаты анализа нелинейной регрессии для немеханоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ приведены на рисунке 3.35 и суммируются в таблице 3.5.

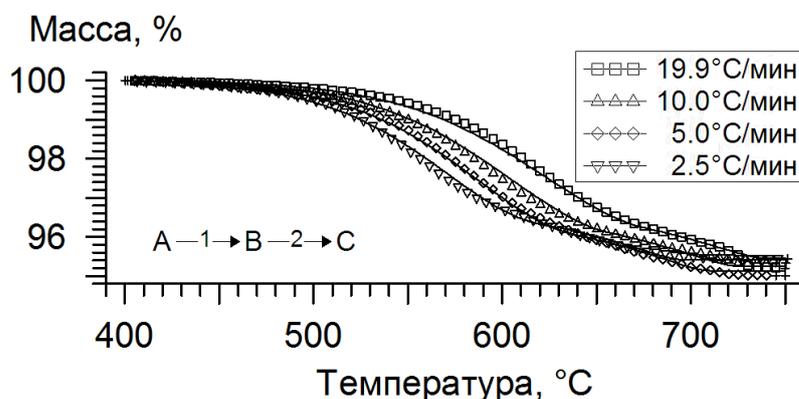


Рисунок 3.35 – Результаты моделирования для немеханоактивированных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 3.5 – Данные по кинетическому анализу немеханоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

№	Кинетический параметр	Оптимальное значение
0	$\lg(A_1/c^{-1})$	11.8
1	E_1 , кДж/моль	251.3
2	$\lg(A_2/c^{\wedge-1})$	16.45
3	E_2 , кДж/моль	364.1
4	FollReact. 1	0.75

Результаты показали, что значение энергии активации на первом этапе имеет значение равное 251 кДж/моль. На втором этапе значение энергии активации растет и достигает значений 364 кДж/моль. Полученные значения кинетических параметров были использованы для дальнейшего прогнозирования синтеза ферритов в изотермических условиях. Нужно отметить, что программное обеспечение Netzsch Thermokinetics имеет широкий выбор возможностей для

предсказания хода реакции в изотермическом режиме или в условиях заданной пользователем температурной программы. Результат такого прогнозирования представлен на рис. 3.36.

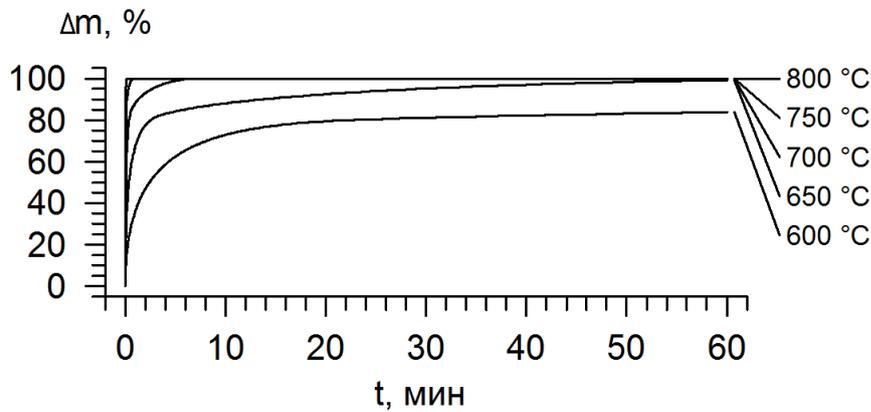


Рисунок 3.36 – Кривые прогнозирования изменения веса вследствие разложения Li_2CO_3 от времени изотермической выдержки для исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

Далее рассмотрим результаты кинетического анализа для механически активированной смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$. Так же как и для предыдущей смеси проводили модель-независимую оценку кинетических параметров методом Фридмана, результат которой представлен на рис. 3.37.

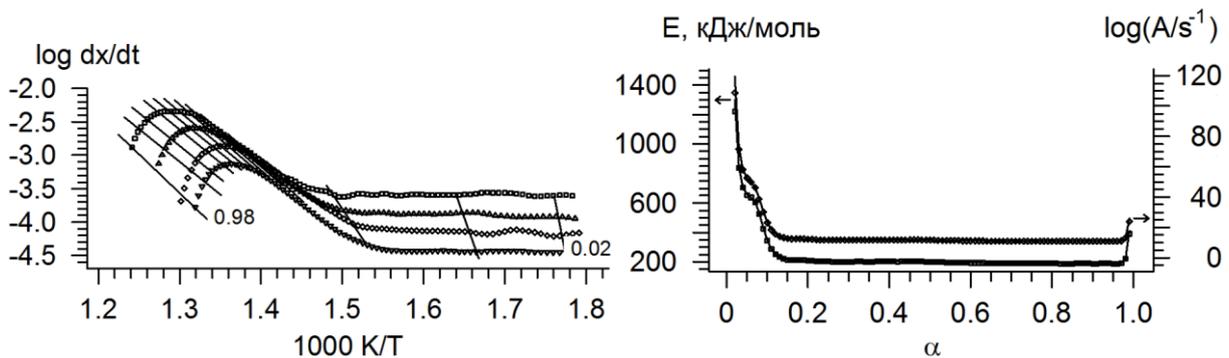


Рисунок 3.37 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для смеси механически активированных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$.

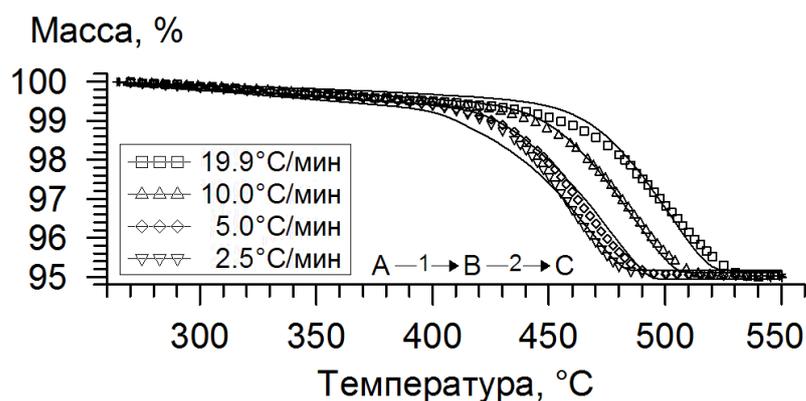


Рисунок 3.38 – Результаты моделирования для механоактивированных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

Для механоактивированной смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ по ТГ кривым, представленным в главе 3.2.1 (рисунок 3.25), процесс синтеза можно разделить на две основные стадии, температурные диапазоны которых зависят от скорости нагрева. Первая стадия протекает до температуры 400 °C. Второй стадии соответствует температурный диапазон примерно 400-600 °C. Наилучший результат по моделированию получился при использовании на первом и втором этапах математической модели Гинстлинга-Бронштейна. Результаты анализа нелинейной регрессии приведены на рисунке 3.38 и суммируются в таблице 3.6. Таблица 3.6 – Данные по кинетическому анализу механоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$.

№	Кинетический параметр	Оптимальное значение
0	$\lg(A_1/\text{c}^{-1})$	1.4
1	$E_1, \text{кДж/моль}$	65.6
2	$\lg(A_2/\text{c}^{-1})$	17.5
3	$E_2, \text{кДж/моль}$	297.23
4	FollReact. 1	0.15

Результаты показали, что значение энергии активации синтеза на первом этапе имеет значение более низкое, чем для синтеза феррита из немеханоактивированной смеси реагентов и равно 65.6 кДж/моль. На втором этапе значение энергии активации растет и достигает значений 364 кДж/моль,

которое близко по значению к энергии активации второй стадии для исходной смеси. Значения кинетических параметров использовали для дальнейшего прогнозирования синтеза феррита из смеси механически активированных реагентов в изотермических условиях. Результат представлен на рис. 3.39.

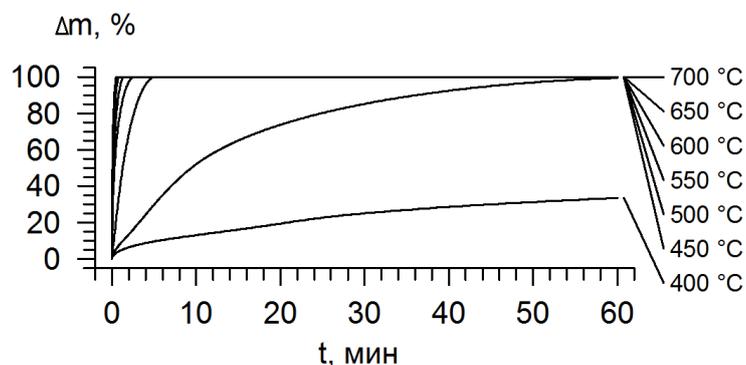


Рисунок 3.39 – Кривые прогнозирования изменения веса вследствие разложения Li_2CO_3 от времени изотермической выдержки для смеси механически активированных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

3.3.2 Кинетический анализ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

В данном разделе путем кинетического анализа синтеза литий-цинкового феррита $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$ из смеси исходных реагентов и смеси реагентов после механической активации были получены кинетические параметры, количественно описывающие кинетику процесса синтеза. Методика анализа синтеза литий-цинкового феррита аналогична методике, представленной в разделе 3.3.1. На первом этапе проводилась модель-независимая оценка кинетических параметров методом Фридмана. Результат таких вычислений представлен на рисунке 3.40.

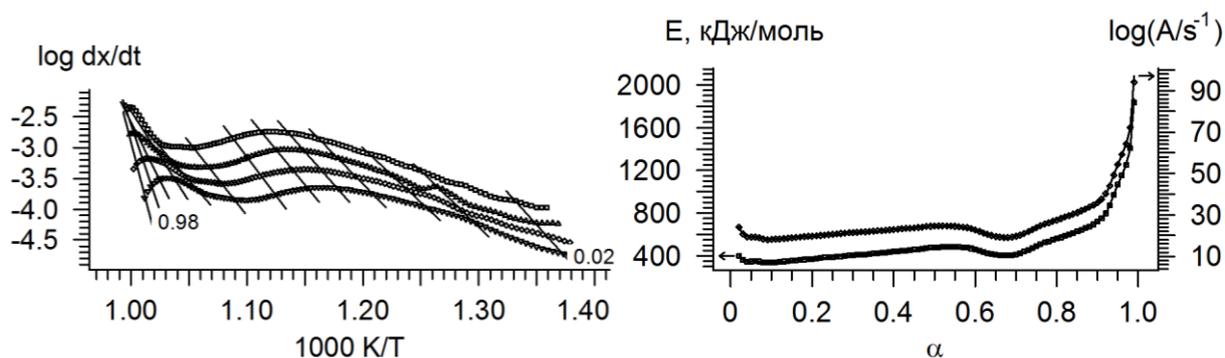


Рисунок 3.40– Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

Результаты анализа нелинейной регрессии для немеханоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ приведены на рисунке 3.41 и суммируются в таблице 3.7.

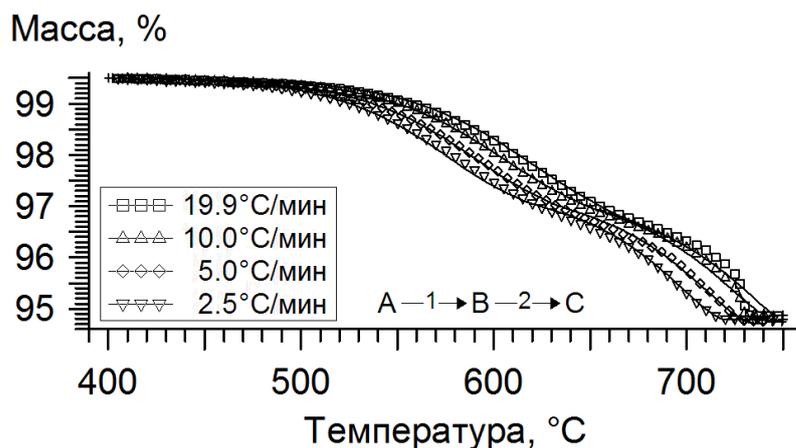


Рисунок 3.41 – Результаты моделирования для немеханоактивированных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Исходя из данных представленных в главе 3.2, делаем вывод, что ТГ-кривые для немеханоактивированной смеси можно разделить на две стадии. Первая стадия приблизительно протекает в диапазоне температур 500-680°C. Вторая стадия протекает до температуры 723 °C, которая соответствует температуре плавления карбоната лития.

Очевидно, что механизм реакции синтеза литий-цинкового феррита также является сложным и изменяется в ходе реакции. Следовательно, многоступенчатая

модель используется для описания кинетики реакции. Наилучшее моделирование показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели по Яндеру, на втором по модели Гинстлинга-Бронштейна.

Таблица 3.7 – Данные по кинетическому анализу немеханоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$.

№	Кинетический параметр	Оптимальное значение
0	$\lg(A_1/c^{-1})$	14.27
1	E_1 , кДж/моль	291.98
2	$\lg(A_2/c^{-1})$	18.1
3	E_2 , кДж/моль	397.34
4	FollReact. 1	0.48

Результаты показали, что значение энергии активации на первом этапе имеет значение равно 291 кДж/моль. На втором этапе значение энергии активации растет и достигает значений 397 кДж/моль. На рисунке 3.42 представлен график прогнозирования хода реакции в изотермическом режиме или в условиях заданной пользователем температурной программы.

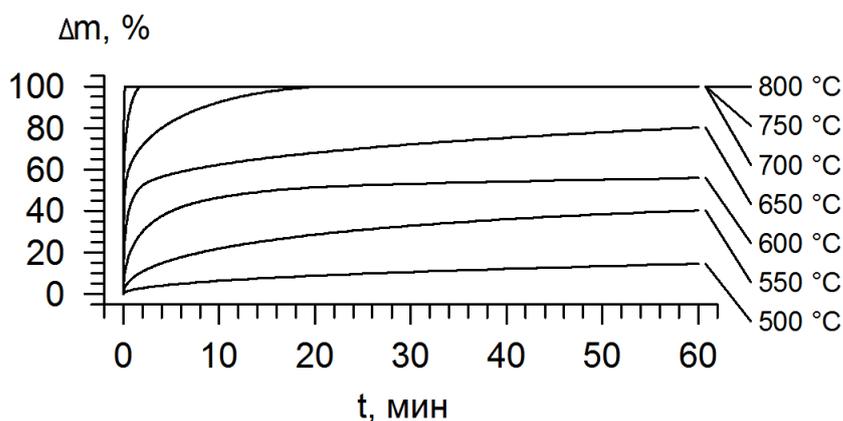


Рисунок 3.42 – Кривые прогнозирования изменения веса вследствие разложения Li_2CO_3 от времени изотермической выдержки для немеханоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

Далее в работе был проведен кинетический анализ для механически

активированной смеси реагентов. Результаты модель-независимой оценки энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции синтеза с помощью метода Фридмана представлены на рисунке 3.43.

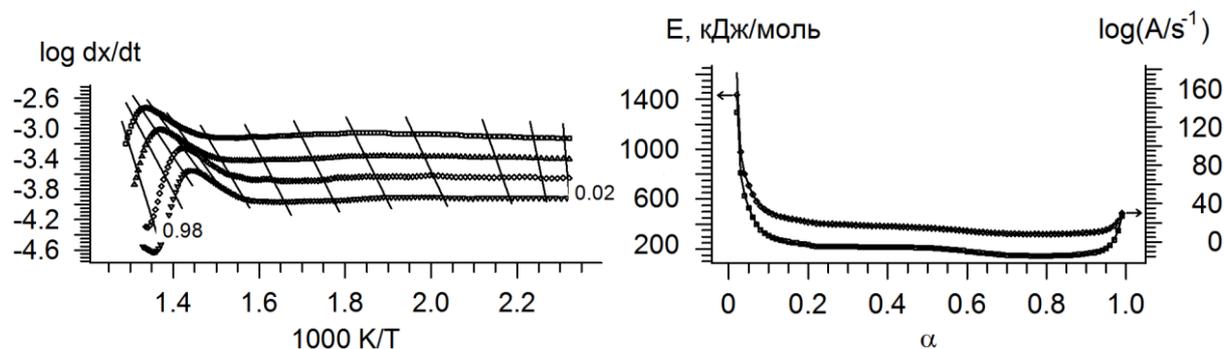


Рисунок 3.43 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для смеси механически активированных реагентов $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$

Для механоактивированной смеси реагентов $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ по ТГ кривым, представленным в главе 3.2 (рисунок 3.31) можно выделить две стадии, температурные диапазоны которых зависят от скорости нагрева. Первая стадия протекает до температуры $400^\circ C$, второй стадии соответствует температурный диапазон примерно $400-550^\circ C$. Наилучшие результаты по моделированию получили при использовании, как на первом, так и на втором этапе модели Гинстлинга-Бронштейна. Результаты анализа нелинейной регрессии приведены на рисунке 3.44 и суммируются в таблице 3.8.

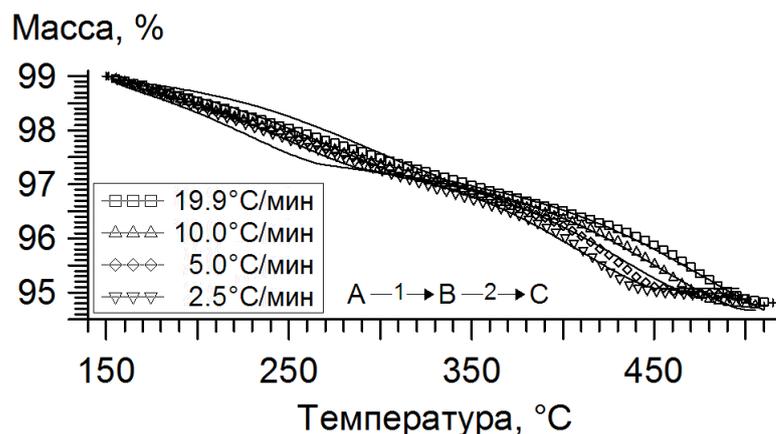


Рисунок 3.44 – Результаты моделирования для механоактивированных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

Таблица 3.8 – Данные по кинетическому анализу механоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

№	Параметр	Оптимальные значения
1	$\lg(A_1/\text{с}^{-1})$	3.5
2	$E_1, \text{кДж/моль}$	70.3
3	$\lg(A_2/\text{с}^{-1})$	5.1
4	$E_2, \text{кДж/моль}$	117.5
9	FollReact.1	0.4

Результаты показали, что значение энергии активации на первом этапе, имеет низкое значение, что хорошо согласуется литературными источниками для диффузионно-контролируемых реакций. Затем энергия активации возрастает и достигает значений 117,5 кДж/моль. Данное значение близко к ранее полученным результатам по энергиям активации синтеза для литиевого феррита LiFeO_2 со значением 111 кДж/моль [128] и для цинкового феррита ZnFe_2O_4 [129] со значением 138 кДж/моль. Значения кинетических параметров с успехом можно использовать для дальнейшего прогнозирования синтеза ферритов в изотермических условиях.

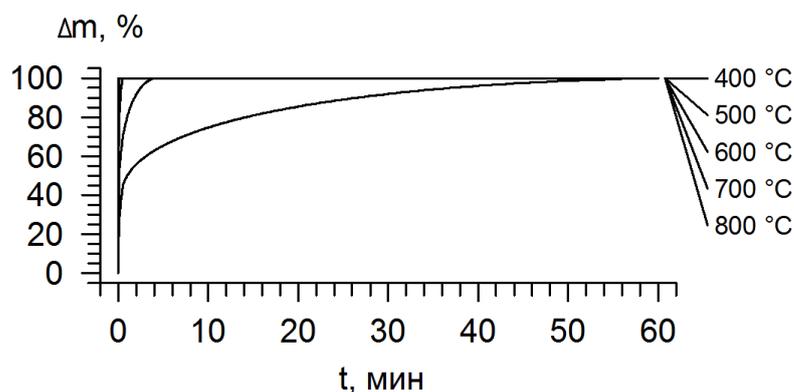


Рисунок 3.45 – Кривые прогнозирования изменения веса вследствие разложения Li_2CO_3 от времени изотермической выдержки для механически активированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

3.3.3 Кинетический анализ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

В данном разделе, представлены результаты по кинетическому анализу синтеза литий-титанового феррита $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$. По выбранной кинетической модели получены кинетические параметры, описывающие кинетику процесса синтеза данного феррита.

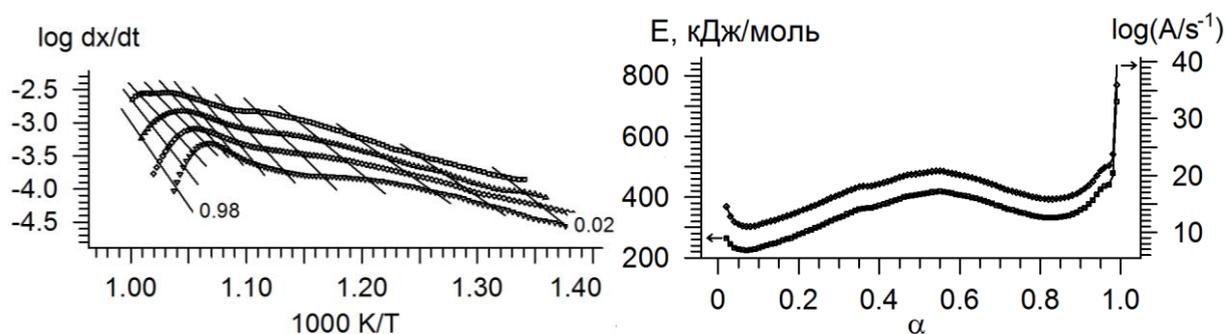


Рисунок 3.46 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

Исходя из данных представленных в главе 3.2.2, делаем вывод, что ТГ-кривые, для немеханоактивированной смеси можно разделить на две стадии. Первая стадия приблизительно протекает в диапазоне температур 420-650°C. Вторая стадия протекает до температуры 723 °C, которая соответствует

температуре плавления карбоната лития.

Как и для смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ для немеханоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ многоступенчатая модель подходит для описания кинетики реакции. Наилучшее моделирование показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели по Яндеру, на втором по модели Гинстлинга-Бронштейна.

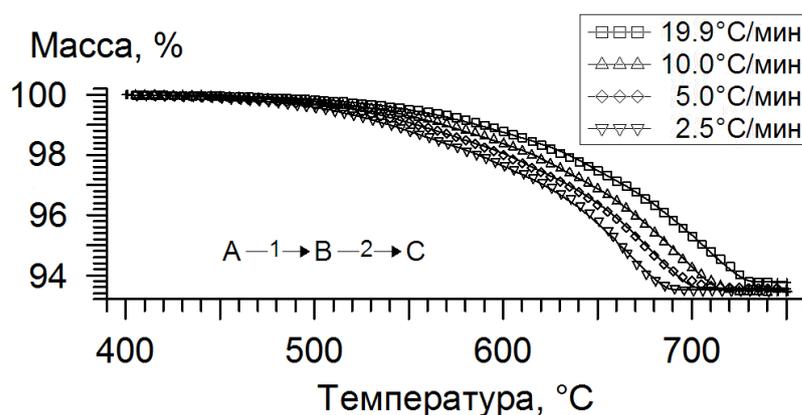


Рисунок 3.47 – Результаты моделирования для немеханоактивированных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 3.9 – Данные по кинетическому анализу немеханоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$.

№	Кинетический параметр	Оптимальное значение
0	$\log(A_1/c^{-1})$	12.5
1	$E_1, \text{кДж/моль}$	258.1
2	$\log(A_2/c^{-1})$	17.5
3	$E_2, \text{кДж/моль}$	380.2
4	FollReact. 1	0.3

Результаты показали, что значение энергии активации на первом этапе имеет значение 258 кДж/моль, что хорошо согласуется с расчетными данными для литий-цинкового феррита $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ из немеханоактивированной смеси реагентов. Затем энергия активации немного возрастает и достигает значений 380

кДж/моль, что тоже хорошо коррелируется со значениями энергии активации для составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$.

По выбранной модели и расчетным параметрам был построен график прогнозирования, представленный на рис. 3.48.

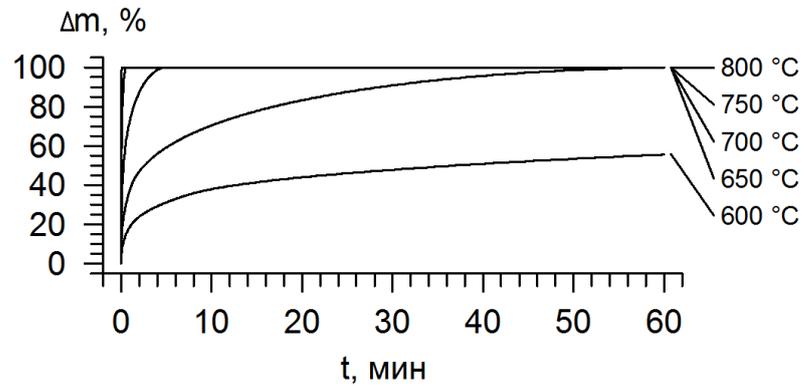


Рисунок 3.48 – Кривые прогнозирования изменения веса вследствие разложения Li_2CO_3 от времени изотермической выдержки для немеханоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

Далее был проведен кинетический анализ для механически активированной смеси реагентов. На первом этапе проведена модель-независимая оценка кинетических параметров реакции синтеза с помощью метода Фридмана. Результаты представлены на рисунке 3.49.

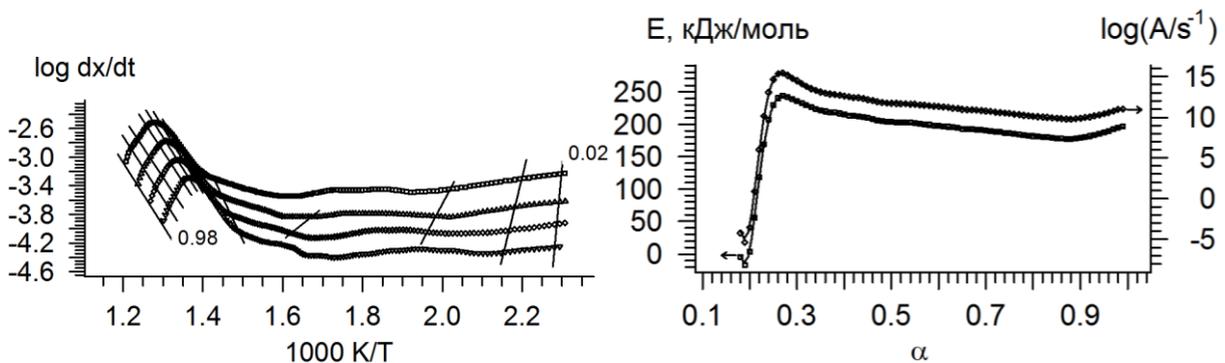


Рисунок 3.49 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для механически активированной смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$.

Наилучшие результаты по моделированию, как и в случае литий-цинкового феррита, получили при использовании на первом этапе и втором этапе модели Гинстлинга-Бронштейна. Результаты анализа нелинейной регрессии приведены на рисунке 3.50 и суммируются в таблице 3.10.

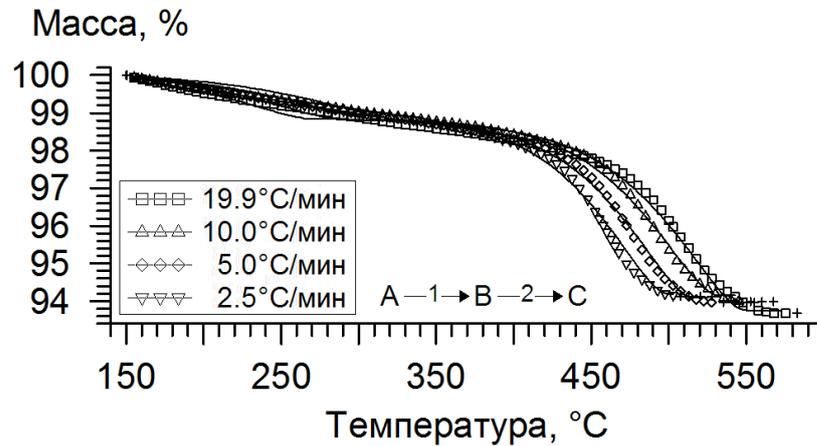


Рисунок 3.50 – Результаты моделирования для механоактивированных смесей состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые.

Таблица 3.10 – Данные по кинетическому анализу механоактивированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

№	Параметр	Оптимальные значения
1	$\log(A_1/c^{-1})$	2.11
2	E_1 , кДж/моль	61.44
3	$\lg(A_2/c^{-1})$	13.7
4	E_2 , кДж/моль	247.7
5	FollReact.1	0.2

Результаты показали, что значение энергии активации на первом этапе, имеет низкое значение, что хорошо согласуется литературными источниками и данными по моделированию для составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$. Затем энергия активации возрастает и достигает значений 247 кДж/моль. Данное значение близко к ранее полученным результатам по энергии активации синтеза

литий-цинкового феррита со значением 297 кДж/моль. Кинетические параметры с успехом можно использовать для дальнейшего прогнозирования синтеза ферритов в изотермических условиях.

По выбранной модели и расчетным параметрам был построен график прогнозирования.

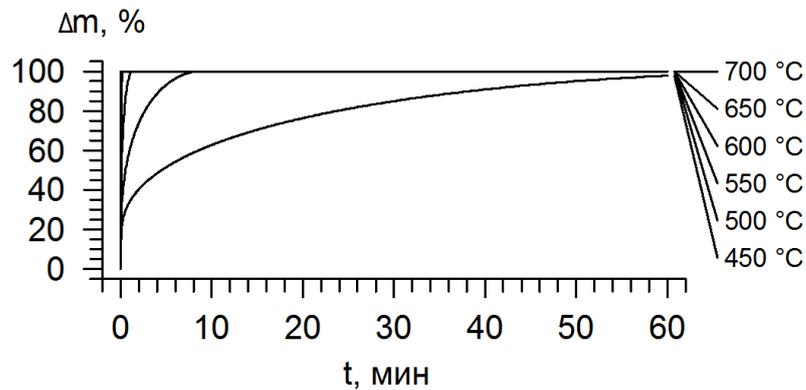


Рисунок 3.51 – Кривые прогнозирования изменения веса вследствие разложения Li_2CO_3 от времени изотермической выдержки для механически активированной смеси состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$.

Выводы по главе 3

1. Изучено влияние механической активации смеси исходных реагентов составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ на их структурные свойства и процесс синтеза литиевого, литий-цинкового и литий-титанового ферритов методами рентгенофазового и термического анализов, лазерной дифракции, сканирующей электронной микроскопии и Брунэра-Эммета-Теллера.
2. На примере РФА данных показано, что предварительная механическая активация исходных реагентов приводит к уменьшению их размеров кристаллитов и увеличения величины микродеформаций. Так же на всех дифрактограммах для механоактивированных смесей реагентов было обнаружено отсутствие пиков карбоната лития, что связано с переходом его в ультрадисперсное состояние. Кроме того для механоактивированных смесей составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ наблюдалось образование шпинельной фазы Fe_3O_4 [111].

3. С помощью сканирующей электронной микроскопии проведен структурный анализ исходных компонентов и их реакционных смесей, как до, так и после их механической активации. Результаты показали, что в процессе механической активации происходит уменьшение размеров частиц исходных реагентов и одновременное образование агломератов плотной текстуры, состоящие из измельченных реагентов. Данный вывод подтверждается результатами лазерной дифракции и БЭТ анализом [130].
4. На примере данных по синхронному термическому анализу состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ показано, что при малом времени механической активации реагентов взаимодействие карбоната лития и оксида железа происходит в высокотемпературной области 500-780 °С по двухэтапному механизму, включающему разложение карбоната лития и его плавление при ~730 °С. С увеличением времени механической обработки реакция ферритообразования смещается в область более низких температур 450-650 °С, зависящим от времени МА, с одноэтапным разложением карбоната лития.
5. С помощью рентгенофазового и термического анализов показано, что процесс синтеза литиевых ферритов независимо от режима МА проходит через образование промежуточных шпинельных фаз. Механическая активация ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой интенсифицируя процесс получения конечного продукта синтеза.
6. Установлено, что с увеличением времени механической активации возрастает насыпная плотность образцов. Однако, при времени измельчения более 60 минут насыпная плотность практически не изменяется. В связи с этим было выявлено отсутствие эффекта компактирования смеси при синтезе литиевого феррита из механоактивированной в течение 60 минут смеси реагентов.
7. Показано, что реакция синтеза литиевых ферритов представляет собой многостадийный двухступенчатый процесс, хорошо описываемый диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна на всех стадиях. При этом происходит значительное уменьшение энергии активации процесса синтеза с (250-290) кДж/моль до (60-70) кДж/моль (в зависимости от состава ферритов) на первом

этапе и с (364-397) кДж/моль до (117-297) кДж/моль на втором этапе в случае использования механоактивированных порошковых смесей.

8. Поскольку в традиционном твердофазном синтезе контакты трех или более частиц разных порошковых реагентов в смеси маловероятны, реакции в таких системах протекают через промежуточные стадии, в которых участвуют пары частиц, находящихся в контакте. В результате пластической деформации твердых частиц при шаровом измельчении порошков в планетарной мельнице точечные контакты преобразовываются в контакты вдоль поверхности, таким образом, становится возможным образование тройных контактов. Это приводит к уменьшению количества промежуточных стадий и ускорению процесса синтеза и однородности конечного продукта.

Глава 4. Получение литиевых ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов и нагрев импульсным электронным пучком

В данной главе работы приведены результаты исследования фазообразования и свойства литий-цинковых и литий-титановых ферритов, полученных в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих предварительную механическую активацию смеси исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (для Li-Zn ферритов) и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (для Li-Ti ферритов) и последующий синтез ферритов в пучке высокоэнергетических электронов. Для определения радиационных эффектов были проведены исследования образования ферритов при обычной термической обработке из предварительно механически активированных реакционных смесей.

Состав реакционных смесей исходных реагентов соответствовал стехиометрическим формулам литиевых шпинелей: $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{O}_4$, где $x=0.2$. Температуры синтеза составляли: 600 и 750 °С. Максимальное время обжига равнялось 60 минут. Время изотермической выдержки варьировалось в пределах (0–60) минут.

4.1 Получение литий-цинковых ферритов

4.1.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 4.1 (температура обжига 600 °С) и 4.2 (температура обжига 750 °С) представлены дифрактограммы для механически активированных смесей, подвергнутых термической обработке, как в лабораторной печи (Т синтез), так и в пучке ускоренных электронов (РТ синтез). При данной температуре обжига дифрактограммы представляют собой набор отражений шпинельной фазы и оксида железа (Fe_2O_3). Маркированные рефлексy принадлежат «чистому» оксиду

железа Fe_2O_3 , немаркированные рефлексы шпинельным фазам.

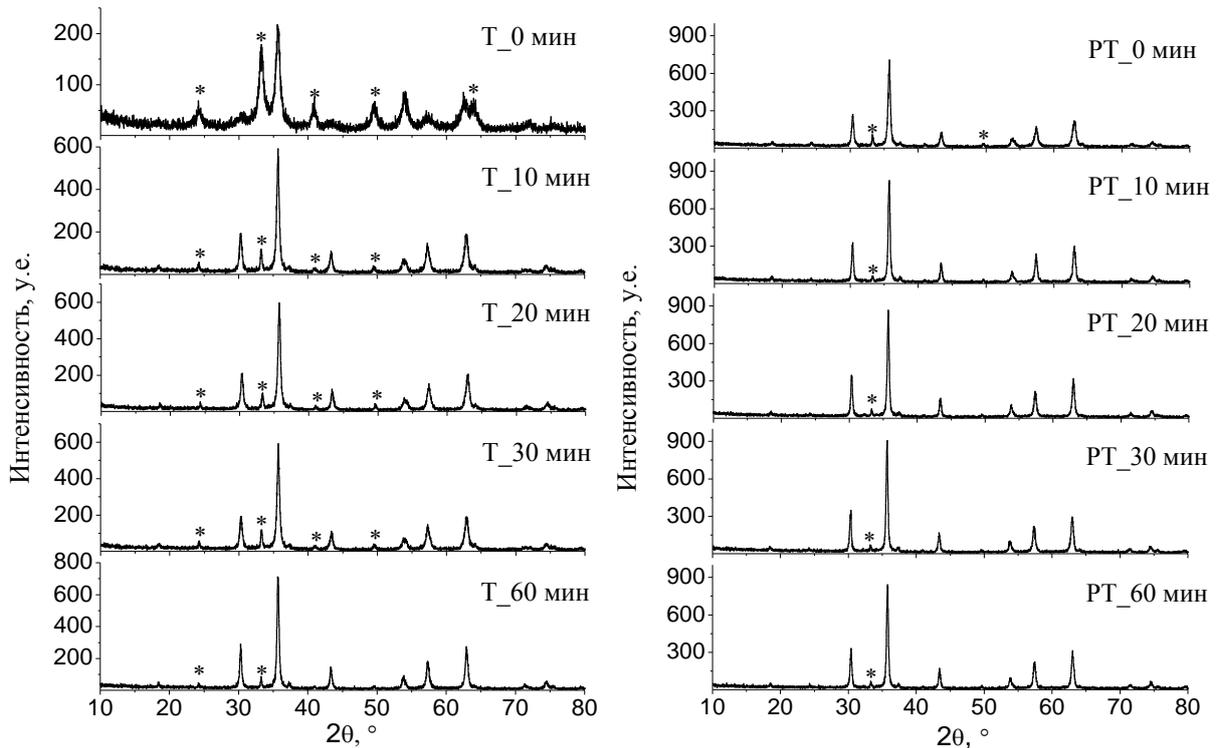


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы образцов синтезированных при температуре синтеза $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и различном времени изотермической выдержки из механически активированной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$. Маркированные рефлексы: (*) – Fe_2O_3

После обжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно выявить характерную закономерность: с увеличением времени обжига интенсивности рефлексов оксидных фаз уменьшаются, а интенсивности шпинельных фаз – возрастают. Особенно хорошо это наблюдается для отражения Fe_2O_3 при $2\theta=33,2^{\circ}$ и для шпинельной фазы при $2\theta=35,5^{\circ}$. Данные зависимости обнаруживается как при термической, так в случае обработки в пучке ускоренных электронов.

При термическом синтезе для всех образцов наблюдается присутствие значительного количества непрореагировавшего оксида железа. При изотермической выдержке 0 минут интенсивности шпинельной фазы почти сравнимы с интенсивностями оксидной фазы. При более длительном времени обработки интенсивность шпинельной фазы возрастает в 3-4 раза. При обжиге в пучке ускоренных электронов наблюдается другая картина. Уже при небольшом

времени обжига интенсивность шпинельной фазы во много раз превышает интенсивности оксидной фазы.

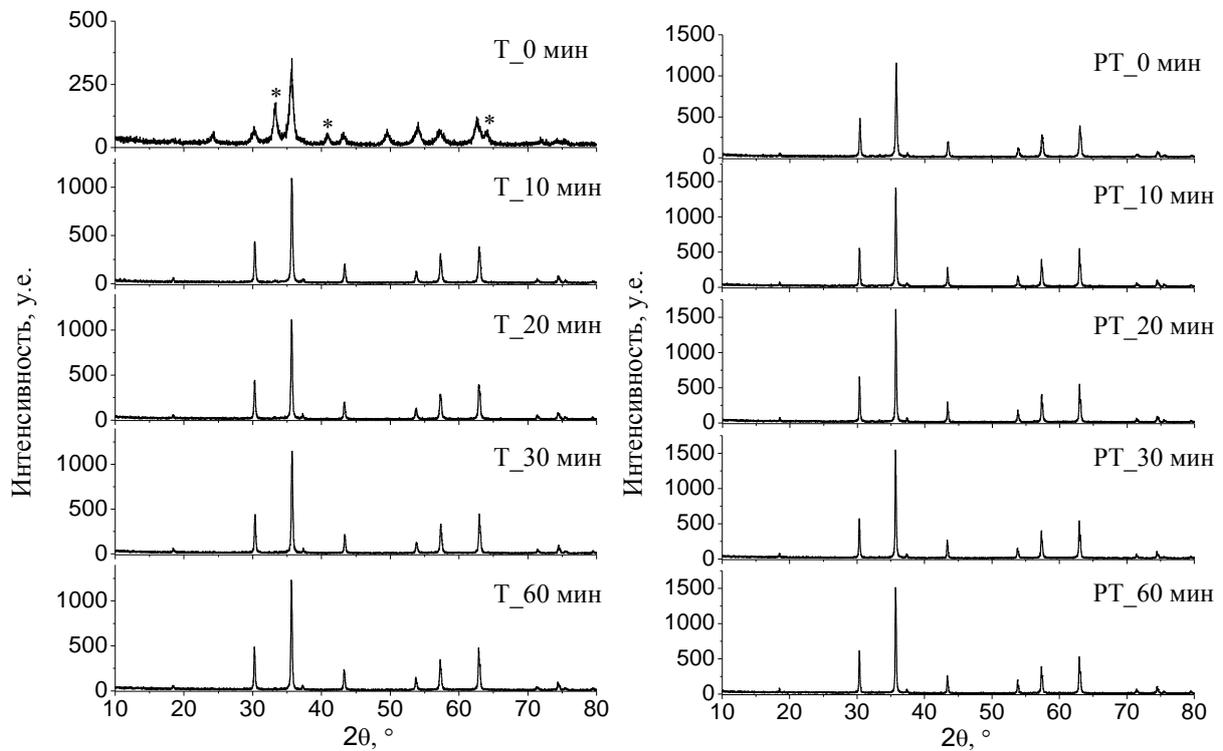


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы образцов синтезированных при температуре синтеза 750 °С и различном времени изотермической выдержки из механически активированной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$. Маркированные рефлексы: (*) – Fe_2O_3

После обжига при 750 °С (рисунке 4.2) наблюдается такой же характер изменений на дифрактограммах, но скорость данных изменений гораздо выше. В частности, при обжиге в пучке электронов на дифрактограммах уже полностью отсутствуют отражения от оксидных фаз. При этом интенсивности шпинельных фаз значительно выше, чем при термическом обжиге. Следовательно, уже обычное сравнение дифрактограмм показывает более высокую степень ферритообразования после обжига в пучке ускоренных электронов.

Меняющийся характер фазового состава реакционных смесей не дает полноценно проследить и оценить эффект ускорения процесса синтеза в результате нагрева в пучке ускоренных электронов по кинетическим зависимостям выхода продукта реакции. Для этого было предложено рассмотреть

остаточное содержание исходных реагентов в конкретный момент времени в качестве более корректной величины для оценки активности протекания реакции твердофазного синтеза. В качестве такой величины была выбрана степень превращения исходных оксидов α , где $\alpha=1-C(t)/C_0$; C_0 – исходная концентрация оксида в реакционной смеси, $C(t)$ – концентрация оксида в текущий момент времени. На рисунке 4.3 представлены кинетические зависимости степени превращения α для исходного оксида реакционной смеси Fe_2O_3 . При термическом режиме обжига вне зависимости от температуры обработки кривые можно охарактеризовать двумя стадиями которые соответствуют процессу расхода оксида: начальной – быстрой, которая протекает в диапазоне $t_{\text{обж}} \leq 10$ минут и линейной – медленной. При режиме обработки в пучке ускоренных электронов начальная стадия протекает, в основном, на участке неизотермического нагрева реакционной смеси.

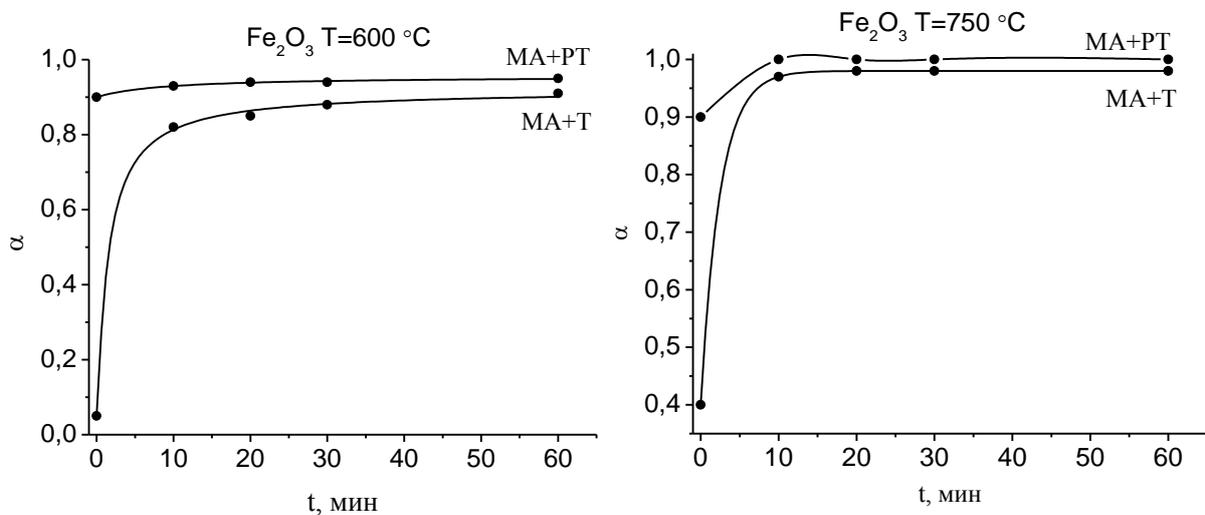


Рисунок 4.3 – Зависимость степени превращения оксида железа в смеси Li_2CO_3 - ZnO - Fe_2O_3 при термической обработке ($T_{\text{МА}}$) и обжиге в пучке электронов ($PT_{\text{МА}}$)

Из рисунка 4.3, видно, что основной расход реагентов происходит на начальной-быстрой ($t_{\text{обж}} \leq 10$ минут) стадии обжига в том числе на стадии неизотермического разогрева, вне зависимости от режима обработки. Именно на

этой стадии сильнее всего обнаруживается влияние обжига в пучке ускоренных электронов на скорость фазообразования конечного продукта.

Таким образом, закономерности расхода реагентов наглядно демонстрируют эффект интенсификации процессов фазообразования, который проявляется при обработке в пучке ускоренных электронов. С увеличением температуры обжига величина эффекта уменьшается (на линейной стадии обжига), т.к. расход реагентов при термической обработке достигает значений по расходу реагентов при обработке в пучке ускоренных электронов, который был завершен ранее.

Графики расхода реагентов для оксида титана ZnO не были построены, т.к. исходя из данных по рентгенофазовому анализу, рефлексы от данной оксидной фазы не были обнаружены уже после неизотермического обжига смеси.

4.1.2 Термический анализ литий-цинковых ферритов

Некоторая ограниченность рентгенофазового анализа, которая обычно связана с наложением близких по структуре фаз обуславливает необходимость применения термогравиметрических исследований для получения полной картины фазообразования в порошковых смесях. На рисунках 4.4 и 4.5 приведены зависимости ТГ/ДСК измерений, которые свидетельствуют о некоторых отличиях в процессах синтеза при термическом и радиационно-термическом обжиге.

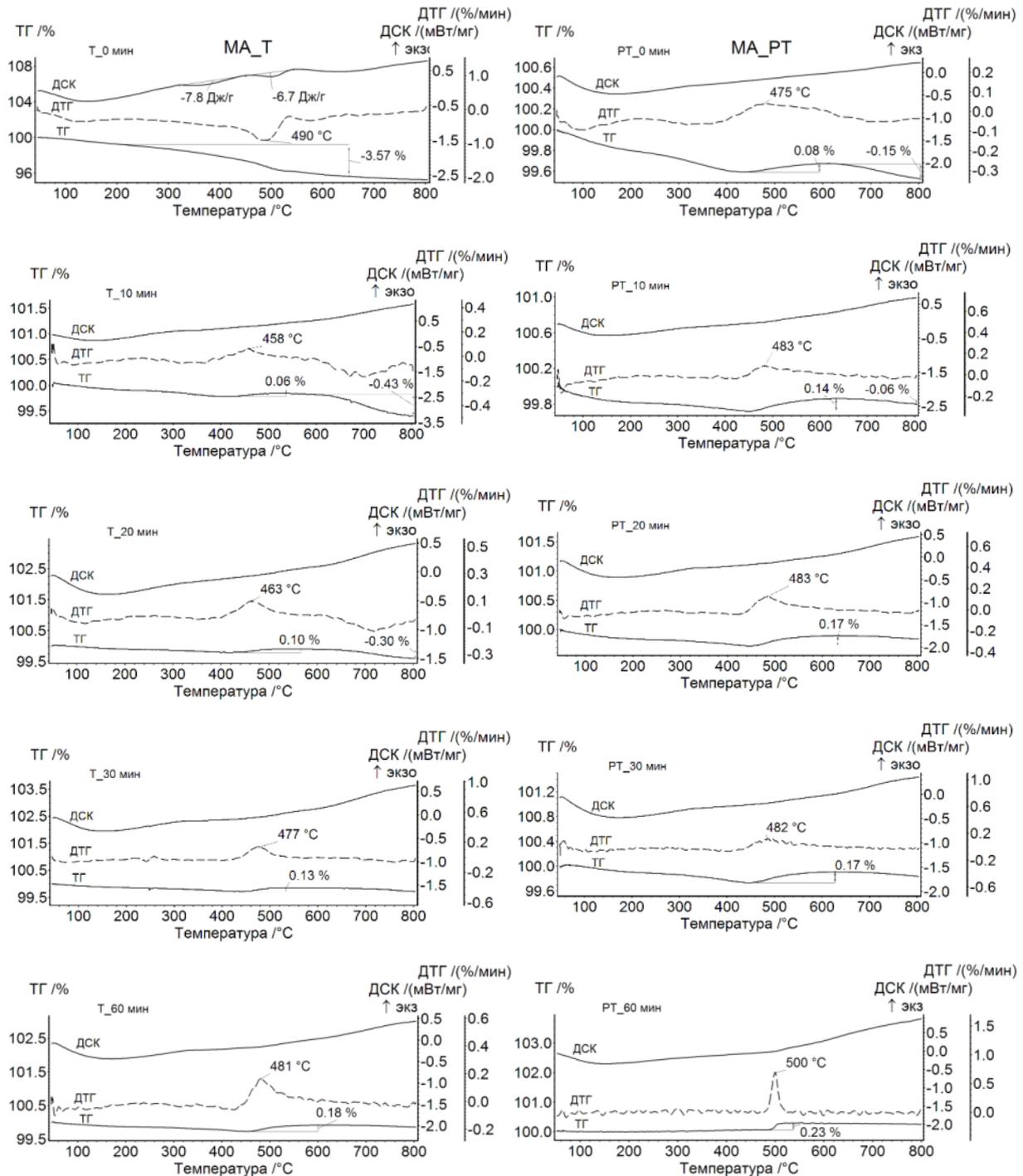


Рисунок 4.4 – ТГ/ДСК кривые в магнитном поле для литий-цинкового феррита, синтезированного при 600 °С с различным временем изотермического обжига

После термического обжига при 600 °С (рисунке 4.4) и нулевой изотермической выдержке кривые ТГ/ДСК показывают разложение значительного количества карбоната лития. Данный вывод можно сделать по потере массы на кривой ТГ, равной 3.57 % и немного меньшей расчетного значения (3.95 %), а

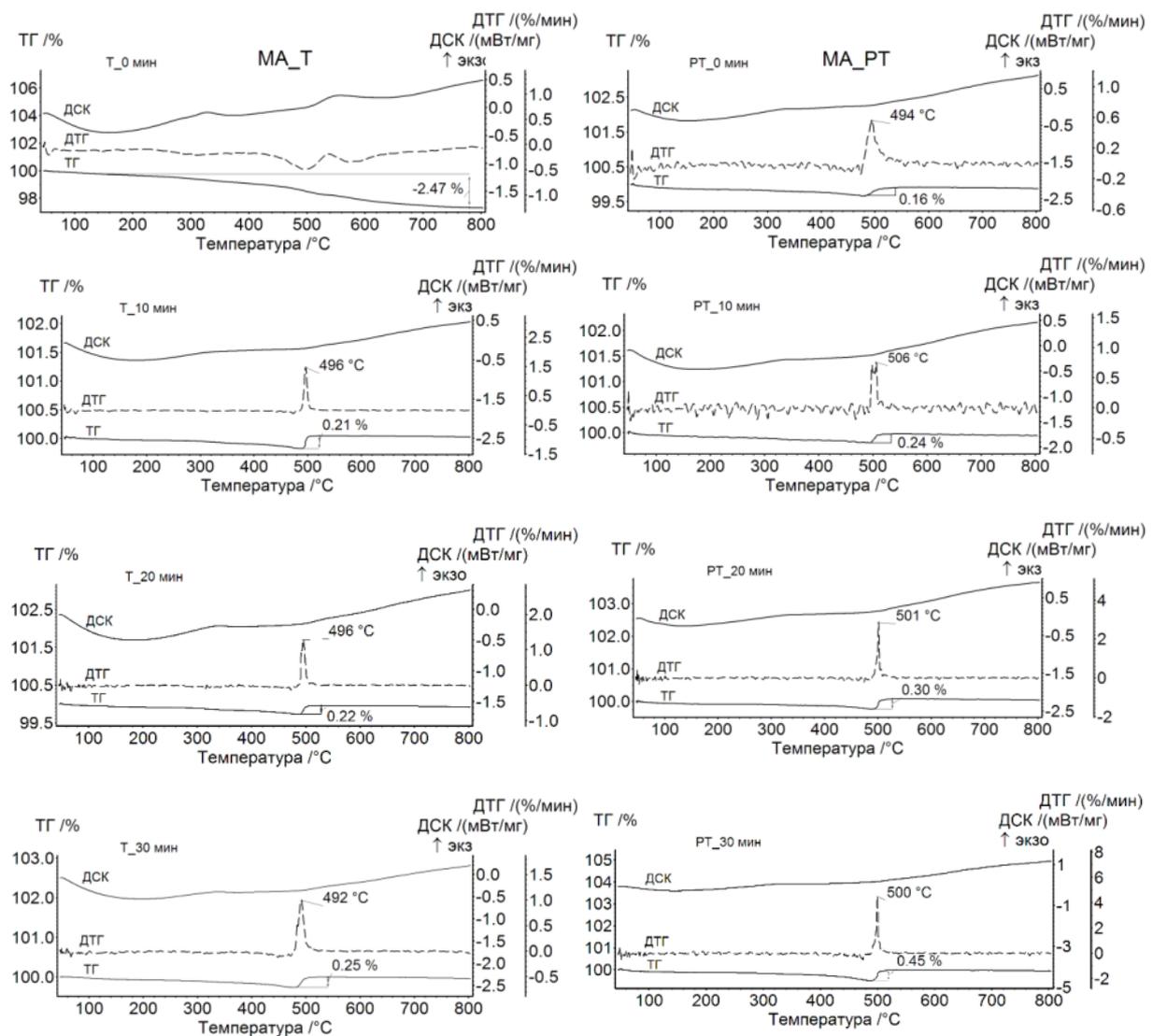
также по наблюдаемому эндотермическому пику на ДСК кривой в диапазоне 200-520 °С. Таким образом при данном режиме обработки ферритовая смесь содержит значительные количества непрореагировавших исходных реагентов. При выдержке $t_{\text{обж}} > 0$ кривые ТГ/ДТГ (снятые в магнитном поле) показывают наличие магнитофазового перехода в области температур 458-481 °С. Увеличение времени обжига приводит к увеличению весового скачка Δm на ТГ кривой и интенсивности основного пика на кривой ДТГ(М), что говорит об увеличении намагниченности синтезируемой ферритовой смеси и образовании литий-замещенных фаз $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ с $x > 0$.

Кривые ТГ/ДТГ, измеренные после нагрева в пучке ускоренных электронов, показывают наличие магнитофазового перехода во всех образцах в области температур 475-500 °С. Этот факт указывает на то, что уже на стадии нагрева под пучком электронов образовывается фаза литий-цинковой шпинели. Так же как и в случае термического обжига, увеличение времени синтеза приводит к увеличению весового скачка Δm и интенсивности основного пика на кривой ДТГ. При $t_{\text{обж}} = 60$ минут температура Кюри образца равна 500 °С, и данное значение соответствует температуре Кюри литиевой шпинели заданного состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$.

При повышении температуры обжига до 750 °С (рисунке 4.5) и нулевой изотермической выдержке в термическом режиме еще можно увидеть частичное разложение карбоната лития в образцах. При выдержке $t_{\text{обж}} > 0$ в термическом режиме кривые ТГ/ДТГ в магнитном поле показывают наличие магнитофазового перехода в области температур 494-501 °С. С увеличением времени обжига весовой скачок на ТГ кривой возрастает вследствие увеличения намагниченности смеси. При этом величина Δm превышает значения, наблюдаемые в образцах, синтезированных в термическом режиме при 600 °С. Интенсивность ДТГ пика также увеличивается, а её полуширина уменьшается, что говорит об увеличении гомогенности по фазовому составу конечного продукта.

Термический анализ для образцов, полученных в пучке ускоренных электронов показал наличие литий-цинковой фазы с температурой Кюри, близкой к фазе конечного продукта $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$. Причем содержание данной фазы

растет с увеличением времени изотермической выдержки, о чем свидетельствует большее значение весового скачка на ТГ кривой. Однако, при увеличении времени выдержки выше 30 минут значение Δm , высота и полуширина пика ДТГ(М) практически не изменяются, что говорит о дальнейшем замедлении процесса образования феррита. Данные результаты, которые хорошо коррелируются с данным РФА, однозначно говорят об эффективном формировании конечной фазы литий-цинкового феррита с химической формулой $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ при данном режиме обжига.



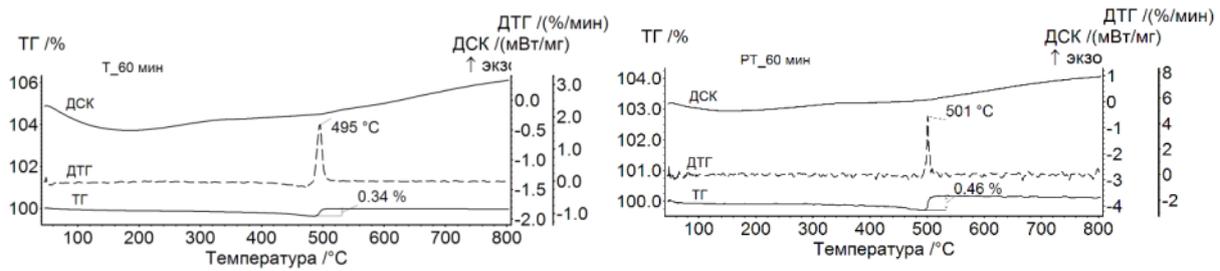


Рисунок 4.5 – ТГ/ДСК кривые в магнитном поле для литий-цинкового феррита, синтезированного при 750 °С с различным временем изотермического обжига

В результате термического анализа были рассчитаны параметры ТГ/ДСК кривых для ферритов, полученных в Т и РТ режиме. По данным параметрам, представленным в таблице 4.1 можно более подробно проследить динамику образования конечной фазы литий-цинкового феррита в процессе обжига.

Надо отметить, что термограммы для таких образцов не показали энтальпию $S_{\alpha-\beta}$ в области температуры ~ 750 °С. Таким образом, в процессе синтеза литий-цинкового феррита не происходит накопление промежуточной фазы пентаферрита лития LiFe_5O_8 , а сразу происходит образование литий-цинковой шпинели.

На рис. 4.6 приведены зависимости величины весового скачка в области магнитного перехода для исследуемых образцов, из которых отчетливо видно увеличение намагниченности образцов с увеличением времени синтеза. Кривая зависимости для образца, который синтезированный в режиме МА_РТ_750, выходит на насыщение при времени синтеза более 30 минут.

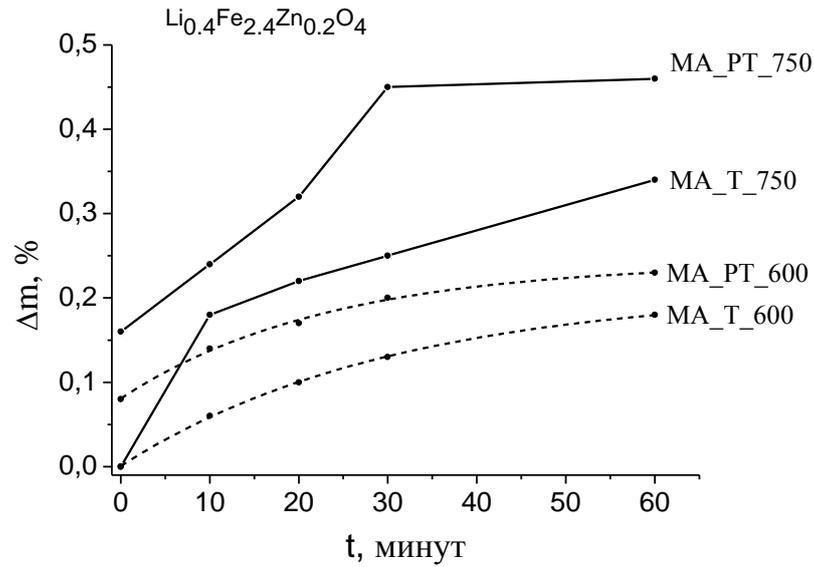


Рисунок 4.6 – Зависимость весового скачка магнитофазового перехода от времени изотермической выдержки

Таблица 4.1 – Параметры зависимостей ТГ/ДСК состава Li₂CO₃-ZnO-Fe₂O₃

T _{обж} , °C	t _{обж} , мин	S _{общ} , Дж/г		Δm(CO ₂), %		h(ДТГ(М)), %/мин		Δm, %	
		T	PT	T	PT	T	PT	T	PT
600	0	-14.5	-	3.57	0.15	-	0,07	-	0.08
	10	-	-	0.43	0.06	0,3	0,14	0.06	0.14
	20	-	-	0.3	-	0,24	0,18	0.1	0.17
	30	-	-	-	-	0,26	0,25	0.13	0.17
	60	-	-	-	-	0,3	0,27	0.18	0.23
750	0	-	-	2.47	-	0	0,7	-	0.16
	10	-	-	-	-	1,1	1,3	0.21	0.24
	20	-	-	-	-	1,3	3,7	0.22	0.30
	30	-	-	-	-	2,2	5,6	0.25	0.45
	60	-	-	-	-	3,4	5,7	0.34	0.46

В работе был проведен сравнительный анализ ДТГ(М) пиков в области температуры Кюри для образцов литиевых феррошпинелей Li_{0,5(1-x)}Zn_xFe_{2,5-0,5x}O₄ полученных, как в термическом режиме из механоактивированных смесей (образцы MA_T), так и в пучке ускоренных электронов без применения

предварительной механической активации исходных реагентов (образцы РТ) и с использованием механоактивации (образцы МА_РТ). На рисунке 4.7 представлены зависимости ДТГ(М) для таких образцов при разной температуре синтеза 600 и 700 °С и времени синтеза 60 минут.

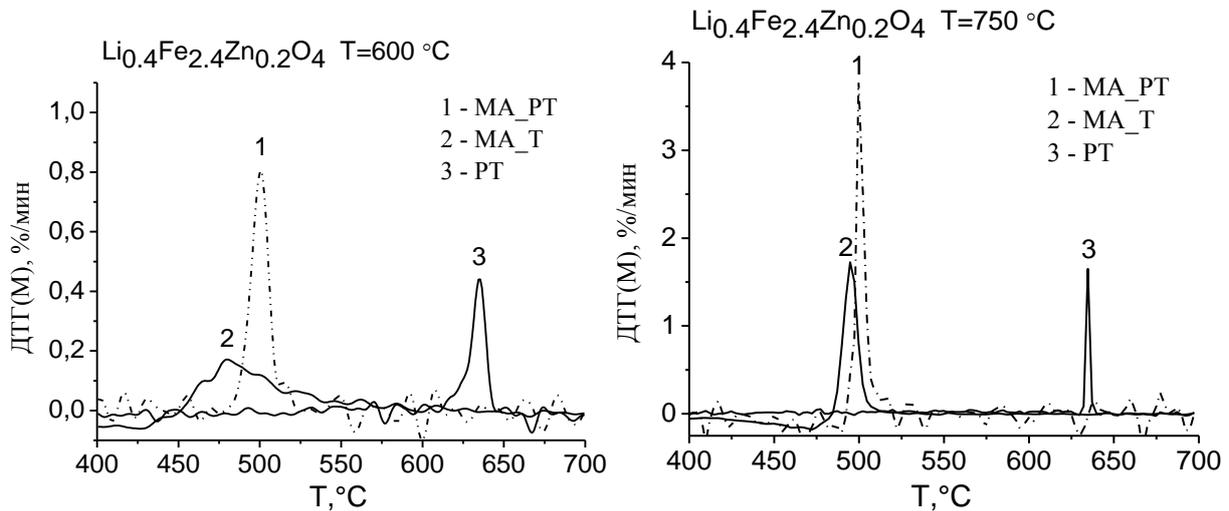


Рисунок 4.7 – Зависимости ДТГ(М) для образцов $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$

При температуре обжига 600 °С РТ синтезированные образцы характеризуются наличием одиночного пика при температуре ~ 630 °С, что свидетельствует о значительном образовании промежуточной фазы литиевого феррита LiFe_5O_8 . При этом ДТГ пика с температурой Кюри, близкой к литий-цинковому ферриту не наблюдается. Для такого образца, синтезированного при более высокой температуре 750 °С, интенсивность пика ДТГ при 630 °С увеличивается. Таким образом, при данных температурах РТ синтез немеханоактивированных смесей приводит к образованию значительного количества промежуточной шпинельной фазы чистого литиевого феррита.

Применение процедуры механической активации смесей исходных реагентов значительно ускоряет получение литий-цинкового феррита, как в Т, так и в РТ режиме, что наглядно демонстрирует ДТГ кривая для таких образцов, положение пика которой близко к температуре Кюри литий-цинкового феррита. Однако более низкая интенсивность и размытость данного пика, полученного для

термически синтезированных образцов, говорит о неомогенности фазового состава, т.е. о присутствии набора промежуточных фаз литий-цинкового феррита $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ с температурами Кюри, близкими по значению.

Интенсивность ДТГ(М) пика образцов, синтезированных при нагреве в пучке электронов (образцы МА_РТ) увеличивается в 4 раза при температуре 600 °С и в 2 раза при 750 °С. Таким образом, сравнивая интенсивности ДТГ(М) пиков можно выявить синергетический эффект получения конечной фазы литий-цинкового феррита в условиях совместного использования механической активации и нагрева в пучке электронов. С увеличением температуры обжига до 750 °С, данный пик имеет узкое распределение, что говорит о получении литий-цинкового феррита однофазного состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$.

Таким образом, можно сделать вывод о наличии эффекта интенсификации образования литий-цинковых ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия.

4.1.3 Исследование намагниченности насыщения

Не смотря на то, что фазовая гомогенность является важнейшим параметром при твердофазном синтезе, в то же время не является условием получения ферритового порошка высокого качества. При разработке новых подходов и технологических приемов при ферритообразующем обжиге литиевых ферритов требуется обязательный выходной контроль основных электромагнитных характеристик получаемого порошка. К электромагнитным характеристикам, по которым можно оценить качество феррита можно отнести температуру Кюри и намагниченность насыщения. Данные параметры мы рассматривали для сравнительного анализа качества литиевых ферритов, полученных путем комплексного высокоэнергетического воздействия на систему $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$.

На рисунке 4.8, представлены графики зависимостей удельной намагниченности M_s смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ от времени изотермической

выдержки. Образцы, синтезированные при обычном термическом обжиге (Т образцы) из немеханоактивированных смесей, характеризуются низкой намагниченностью, которая растет как с увеличением температуры, так и времени синтеза. Нагрев таких образцов электронным пучком (РТ) существенно увеличивает намагниченность системы вследствие, как было показано выше, образования чистого литиевого феррита.

Термический синтез из механически активированных реагентов (МА_Т образцы) приводит к еще большему увеличению значений M_s ферритовой смеси за счет образования литий-цинковых фаз с большей намагниченностью по сравнению с фазой $LiFe_5O_8$. Образцы, синтезированные при комплексном высокоэнергетическом воздействии, включающем механическую активацию исходных реагентов и обжиг в пучке ускоренных электронов, существенно превышают намагниченности образцов полученных при тех же условиях, но в термическом режиме.

Таким образом, эффект ускоренного формирования магнитной фазы в системе $Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3$ при комплексном высокоэнергетическом воздействии обнаруживается и при измерении намагниченности насыщения.

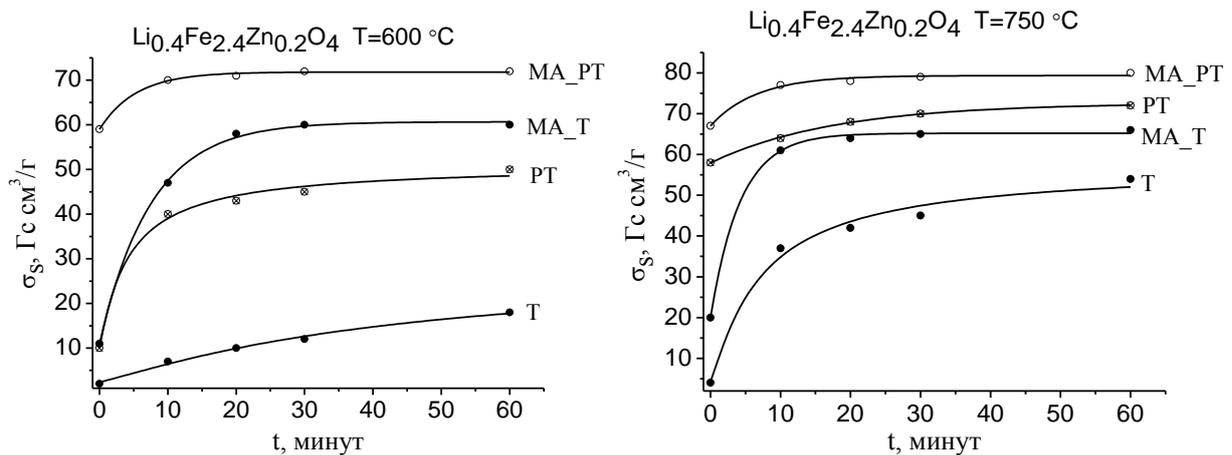


Рисунок 4.8 – Кинетические зависимости удельной намагниченности смеси $Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3$

Если сравнить значения намагниченности насыщения образцов МА_РТ, полученных при температуре 750 °С, со значениями удельной намагниченности

насыщения контрольных образцов, можно выделить их совпадение.

4.2 Получение литий-титановых ферритов

4.2.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 4.9 и 4.10 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных при температуре обжига 600 °С и 750 °С и при различной длительности обжига. При температуре обжига 600 °С (рисунок 4.9) дифрактограммы представляют собой набор отражений от шпинельной фазы и отражений от оксидов TiO_2 и Fe_2O_3 . На рисунках символами отмечены рефлексы оксидных фаз и фазы карбоната лития. Немаркированные рефлексы принадлежат шпинельным фазам. При увеличении времени как Т, так и РТ синтеза $t_{\text{обж}} > 0$ мин, на дифрактограммах обнаруживаются отражения только от фазы оксида железа и шпинельных фаз. При термическом обжиге с увеличением времени обработки, характер дифрактограмм практически не меняется по сравнению с системой $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$. Только при $t_{\text{обж}}=60$ минут интенсивность отражений от шпинельной фазы ($2\theta=35,5^\circ$) становится выше, чем интенсивность отражений от фазы Fe_2O_3 ($2\theta=33,2^\circ$). Интенсивные отражения от оксида железа наблюдаются и для всех образцов, синтезированных в РТ режиме.

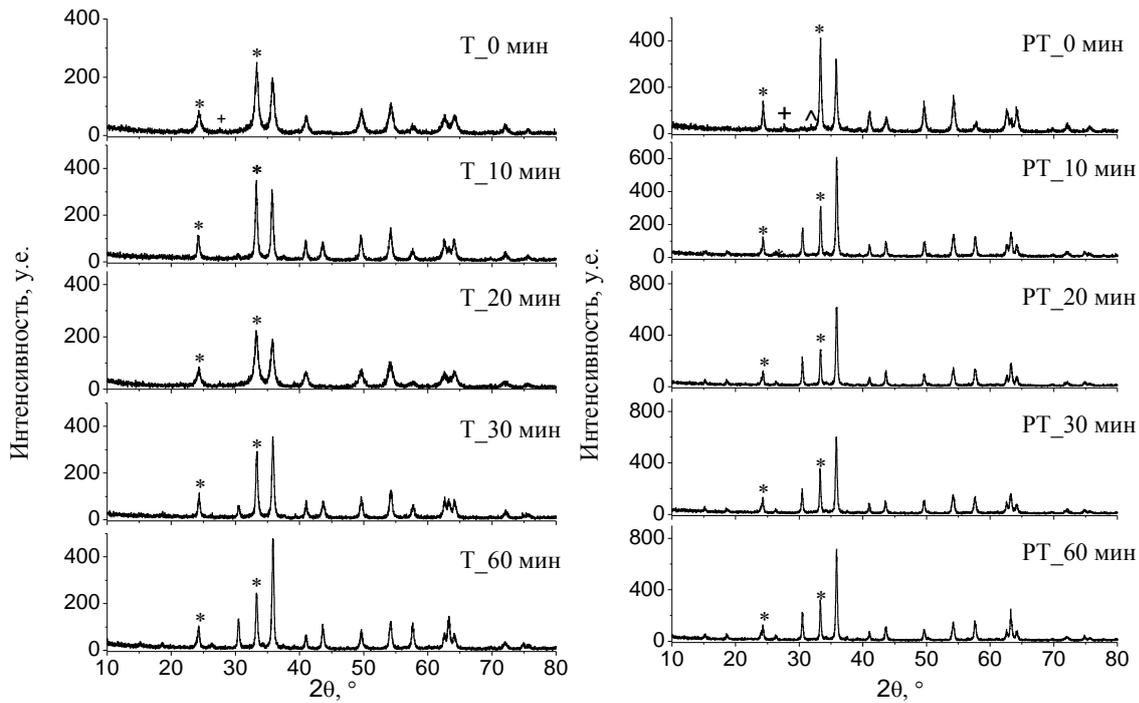


Рисунок 4.9 – Дифрактограммы образцов синтезированных при температуре синтеза 600 °С и различном времени изотермической выдержки из механически активированной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Маркированные рефлексы: (*) – Fe_2O_3 , (+) – TiO_2 , (^) – Li_2CO_3 .

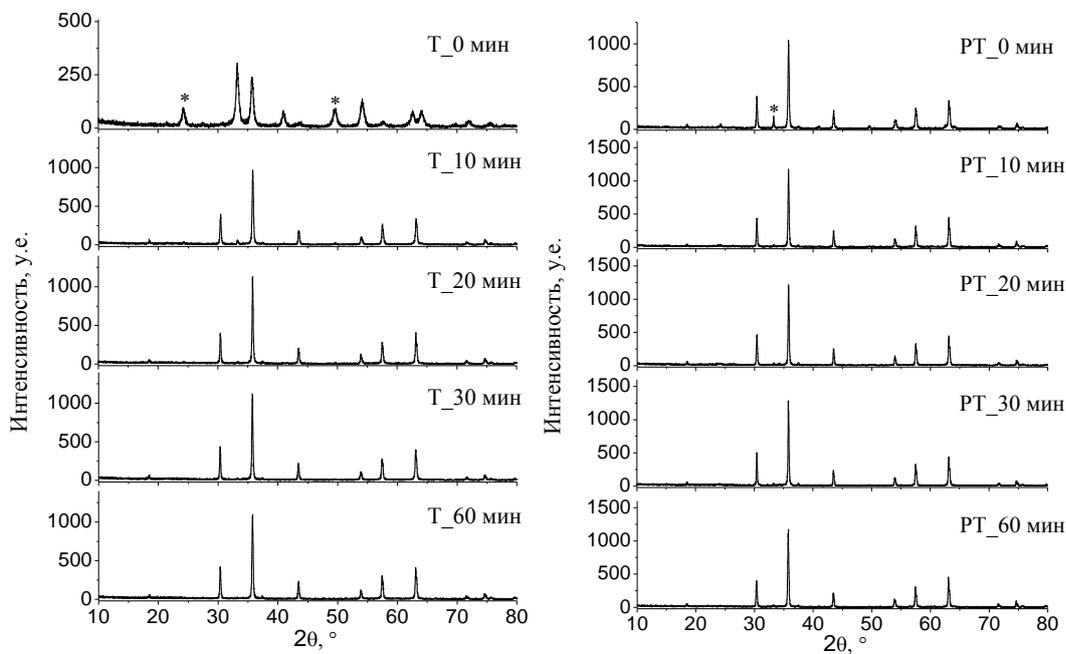


Рисунок 4.10 – Дифрактограммы образцов синтезированных при температуре синтеза 750 °С и различном времени изотермической выдержки из механически активированной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Маркированные рефлексы: (*) – Fe_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ образцов, синтезированных при температуре 750 °С, показал несколько другой результат (рис. 4.10). Только образцы с нулевой изотермической выдержкой характеризуются наличием непрореагировавшего оксида железа. Все остальные образцы имеют только шпинельные фазы. Причем для обжига в пучке ускоренных электронов интенсивности отражений от шпинельных фаз выше, чем при термическом обжиге.

Так же, как и в случае литий-цинковой ферритовой смеси, была проведена оценка активности процесса ферритизации. На рисунке 4.11 представлены кинетические зависимости степени превращения α для исходного оксида Fe_2O_3 в реакционной смеси. Такие кривые характеризуются наличием двух стадий. Первая стадия соответствует быстрому расходу оксида железа в реакционной смеси и зависит как от температуры, так и от режима обработки. На второй стадии скорость расхода реагента сильно замедляется в образцах МА_РТ при температуре синтеза 600 °С. Однако при увеличении температуры до 750 °С оксид железа полностью расходуется на образование ферритовых фаз уже после 10 минутной изотермической выдержке.

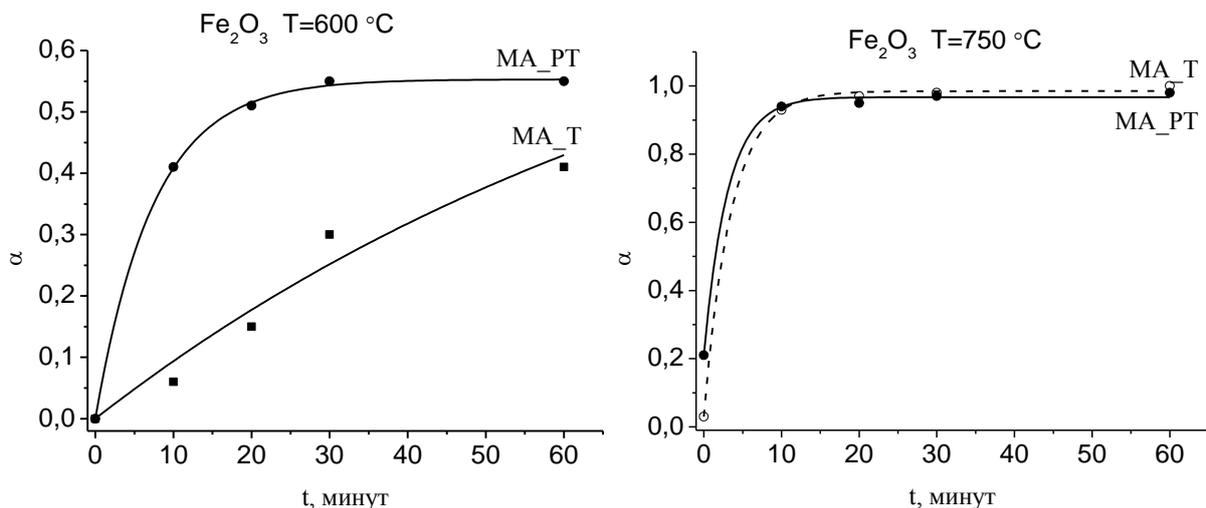


Рисунок 4.11 – Зависимость степени превращения оксида железа в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термической обработке (МА_Т) и обжиге в пучке электронов (МА_РТ)

Таким образом, закономерности расхода основного реагента наглядно

демонстрируют эффект интенсификации процессов ферритообразования в пучке ускоренных электронов, особенно при температуре обжига 600 °С. С увеличением температуры обжига до 750 °С величина эффекта уменьшается, как на начальной, так и на последующей стадии расхода оксида железа.

Графики расхода оксида титана TiO_2 не были построены ввиду отсутствия видимых рефлексов от данной оксидной фазы на рентгенограммах.

4.2.2 Термический анализ литий-титановых ферритов

На рисунке 4.12 и 4.13 приведены зависимости ТГ/ДСК измерений для синтезированных литий-титановых ферритов системы $Li_2CO_3-TiO_2-Fe_2O_3$.

При температуре обжига 600 °С (рисунок 4.12) на всех термогравиметрических кривых наблюдается уменьшение веса в диапазоне температур 150-550 °С вследствие дальнейшего протекания реакции синтеза с разложением карбоната лития и выходом CO_2 . Полученные закономерности изменения потери веса на кривых ТГ и энтальпии эндотермического пика указывают лишь на частичное протекание реакции синтеза, как в термическом режиме, так и при нагреве в пучке электронов.

При выдержке $t_{обж} > 0$ в термически синтезированных образцах кривые ТГ/ДТГ(М) не показывают какие-либо магнитные фазы в системе. Небольшой весовой скачок обнаруживается при температуре 602 °С в образце, синтезированном в течение 60 мин, что скорее всего связано с образованием литий-замещенной ферритовой фазы на стадии нагрева в печи термического анализатора.

Кривые ТГ/ДТГ, измеренные после нагрева в пучке ускоренных электронов показывают наличие магнитофазовых переходов уже при $t_{обж} > 0$ в области температур 604-610 °С. Интенсивность данного пика несколько увеличивается с увеличением времени синтеза, что говорит о большем образовании литий-замещенной фазы феррита. Намного меньшее изменение веса на ТГ кривых для

таких образцов, по сравнению с термически синтезированными ферритами, указывает на основное протекание реакции ферритообразования в режиме нагрева электронным пучком.

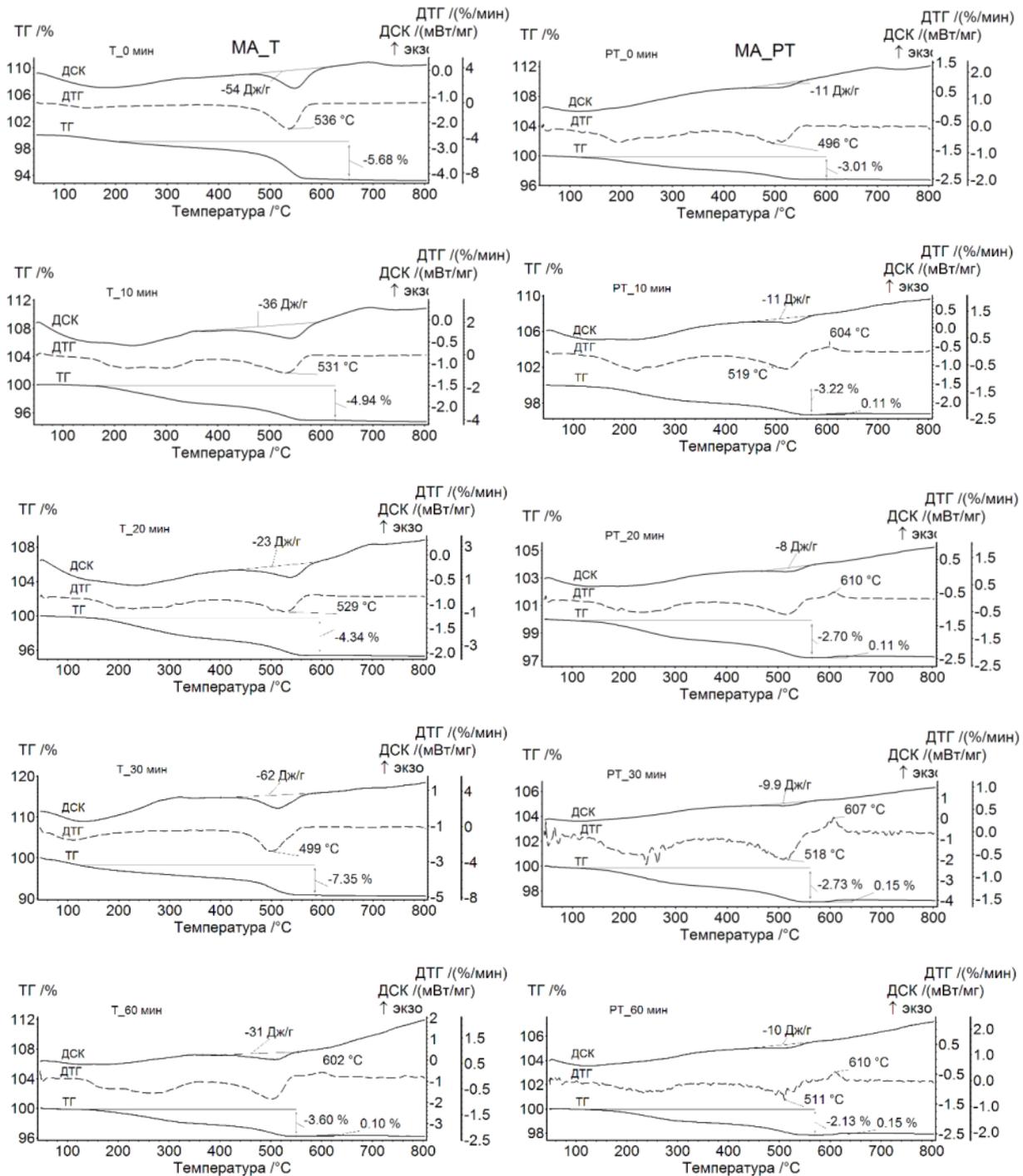
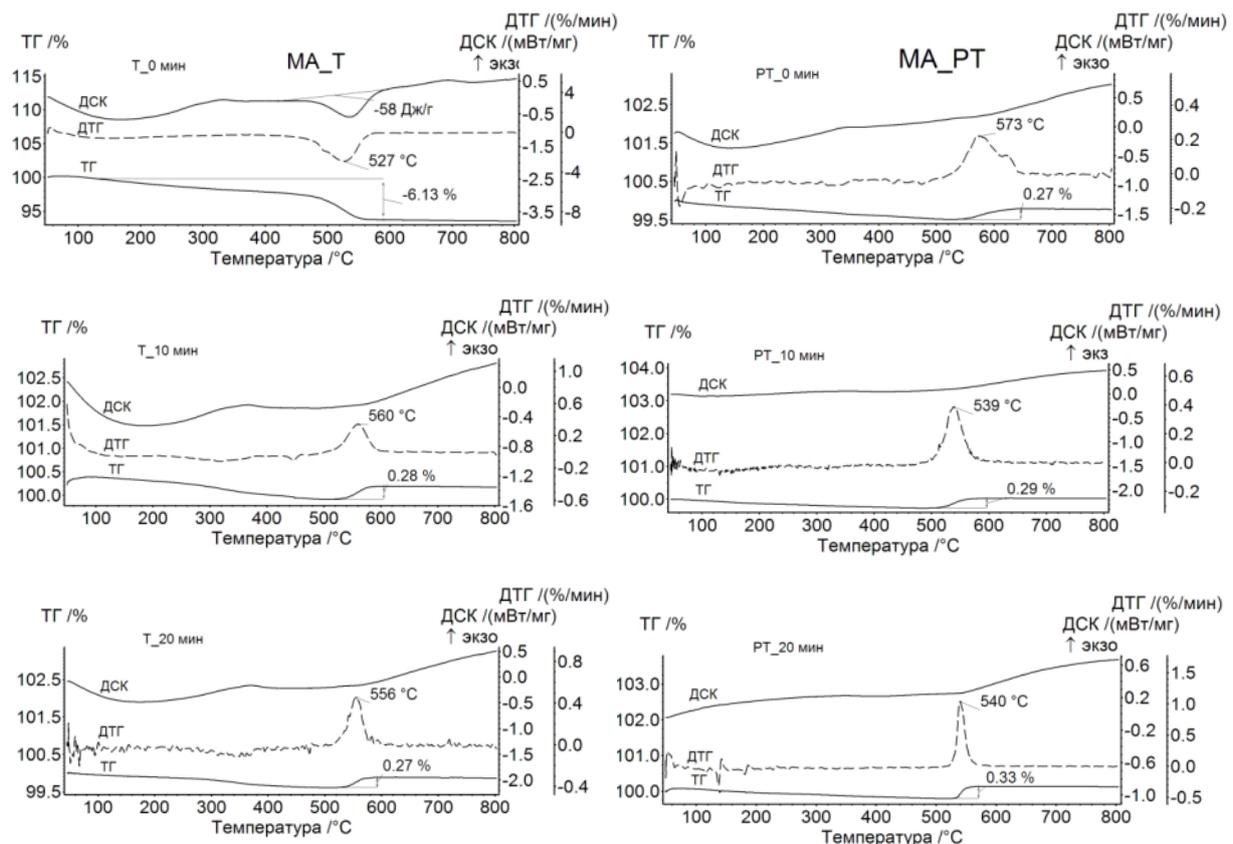


Рисунок 4.12 – ТГ/ДСК кривые в магнитном поле для литий-титанового феррита, синтезированного при 600 °С с различным временем изотермического обжига

При повышении температуры обжига до 750 °С (рис.4.13) только в образцах, предварительно синтезированных в Т режиме без изотермической выдержки, наблюдается значительное изменение веса на ТГ кривых вследствие протекания реакции синтеза. При длительности синтеза $t_{\text{обж}} > 0$ кривые ТГ/ДТГ(М) показывают наличие магнитофазовых переходов в области температур 548-560 °С, значения которых близки к температуре Кюри литий-титанового феррита.

Интенсивность данного пика увеличивается в РТ синтезированных образцах, а его положение смещается к температуре Кюри литий-титанового феррита состава $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$. Таким образом, в данном режиме наблюдается высокая гомогенность по фазовому составу исследуемого феррита.

Также следует отметить отсутствие на термограммах энтальпия $S_{\alpha-\beta}$ перехода. Таким образом, во время синтеза не происходит накопление фазы LiFe_5O_8 , а сразу происходит образование литий-титановой шпинели.



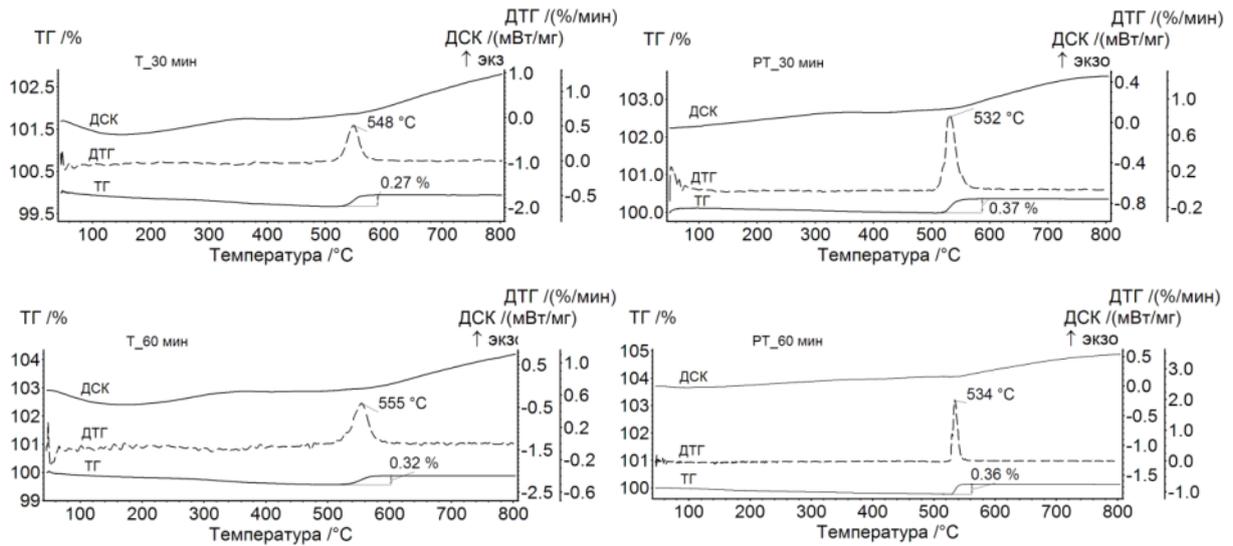


Рисунок 4.13 – ТГ/ДСК кривые в магнитном поле для литий-титанового феррита, синтезированного при 750 °С с различным временем изотермического обжига

В результате термического анализа были рассчитаны параметры ТГ/ДСК кривых для исследуемых литий-титановых ферритов, представленные в таблице 4.2. На рисунке 4.14 приведены зависимости величины весового скачка в области магнитного перехода для исследуемых образцов, из которых отчетливо видно увеличение намагниченности образцов с увеличением времени синтеза. Кривая для образца, синтезированного в РТ режиме при 750 °С, как и в случае литий-цинкового феррита, выходит на насыщение при времени синтеза более 30 минут.

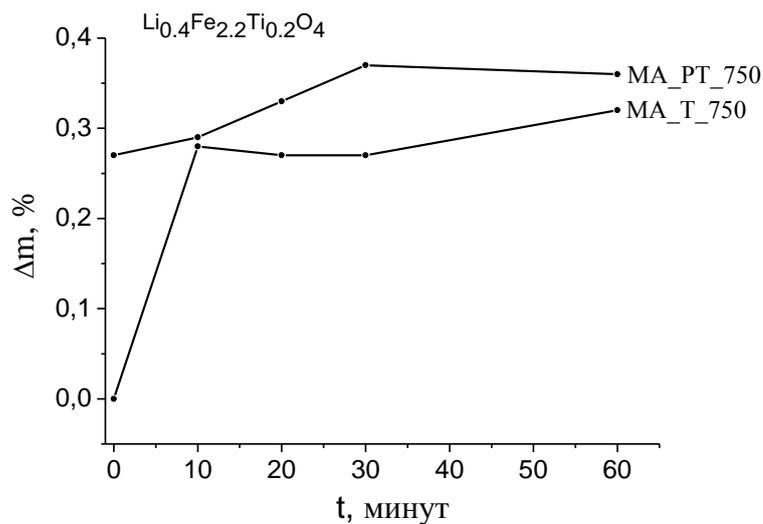


Рисунок 4.14 – Зависимость весового скачка магнитофазового перехода от времени изотермической выдержки

Таблица 4.2 – Параметры зависимостей ТГ/ДСК состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

T _{обж} , °C	t _{обж} , мин	S _{общ} , Дж/г		Δm(CO ₂), %		h(ДТГ(М)), %/мин		Δm, %	
		Т	РТ	Т	РТ	Т	РТ	Т	РТ
600	0	-50	-11	5,68	3,01	-	-	-	-
	10	-36	-11	4,94	3,22	-	0,24	-	0.11
	20	-23	-8	4,34	2,73	-	0,46	-	0.11
	30	-62	-9,9	7,35	2,7	-	0,46	-	0.15
	60	-31	-10	3,6	2,13	0,36	0,49	-	0.15
	750	0	-58	-	6,13	-	0	0,27,	-
10		-	-	-	-	0,4	0,35	0.28	0.29
20		-	-	-	-	0,46	0,35	0.27	0.33
30		-	-	-	-	0,52	0,46	0.27	0.37
60		-	-	-	-	0,6	0,52	0.32	0.36

На рисунке 4.15 представлены зависимости ДТГ(М) для образцов литий-титанового феррита состава $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{Ti}_2\text{O}_4$, синтезированных как в термическом режиме (МА_Т), так и в пучке ускоренных электронов (МА_РТ, РТ) при температуре 750 °С.

Образец, синтезированный в РТ режиме из немеханоактивированной смеси исходных реагентов, как и в случае литий-цинкового феррита, характеризуются наличием одиночного ДТГ(М) пика при температуре ~ 630 °С, что свидетельствует о значительном образовании промежуточной фазы чистого литиевого феррита LiFe_5O_8 .

Механическая активация смеси реагентов значительно ускоряет получение литий-титанового феррита, как в Т, так и в РТ режиме. Положение пика ДТГ(М) кривой для таких образцов близко к температуре Кюри литий-титанового феррита. Однако более низкая интенсивность и размытость данного пика, полученного для термически синтезированных образцов, говорит о присутствии набора промежуточных фаз литий-титанового феррита $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ с температурами Кюри, близкими по значению.

Интенсивность ДТГ(М) пика образцов, синтезированных при нагреве в пучке электронов (образцы МА_РТ) увеличивается в 5 раз. Таким образом, и в случае образования литий-титановых ферритов также наблюдается синергетический эффект получения однофазного продукта реакции в условиях совместного использования механической активации и нагрева в пучке электронов. Таким образом, можно сделать вывод о наличии эффекта интенсификации образования литий-титановых ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия.

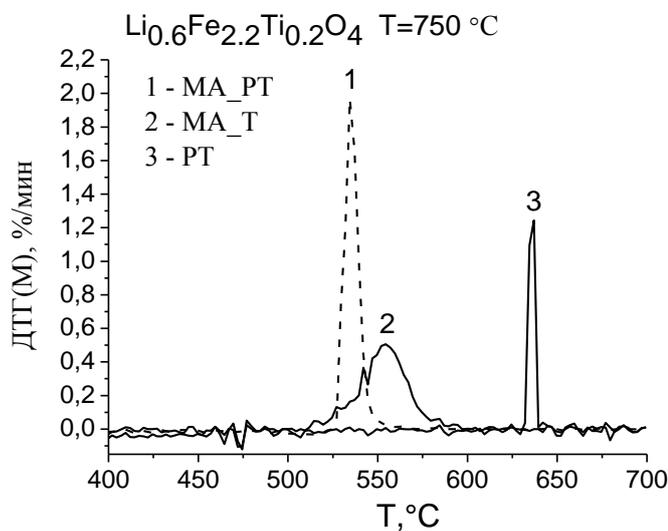


Рисунок 4.15 – Зависимости ДТГ(М) для образцов $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{TiO}_x\text{O}_4$

4.2.3 Исследование намагниченности насыщения

На рис 4.16 представлены графики зависимости удельной намагниченности смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от времени изотермической выдержки, которые качественно схожи с зависимостями M_s для смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$.

При небольших временах синтеза наблюдается резкий рост намагниченности образцов за счет образования ферритовой фазы. При дальнейшей длительности синтеза скорость изменения M_s резко замедляется.

Известно, что введение ионов титана в решетку литиевой шпинели уменьшает намагниченность ферритов. Таким образом, РТ синтезированные

образцы, которые характеризуются большим содержанием чистого литиевого феррита, имеют большую намагниченность по сравнению с термически синтезированными образцами из механически активированных реагентов, для которых характерно образование литий-замещенных фаз. Однако, образцы, синтезированные в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия, включающего и механическую активацию исходных реагентов и обжиг в пучке ускоренных электронов, характеризуются более высокими значениями намагниченности насыщения по сравнению с образцами, полученными при других режимах.

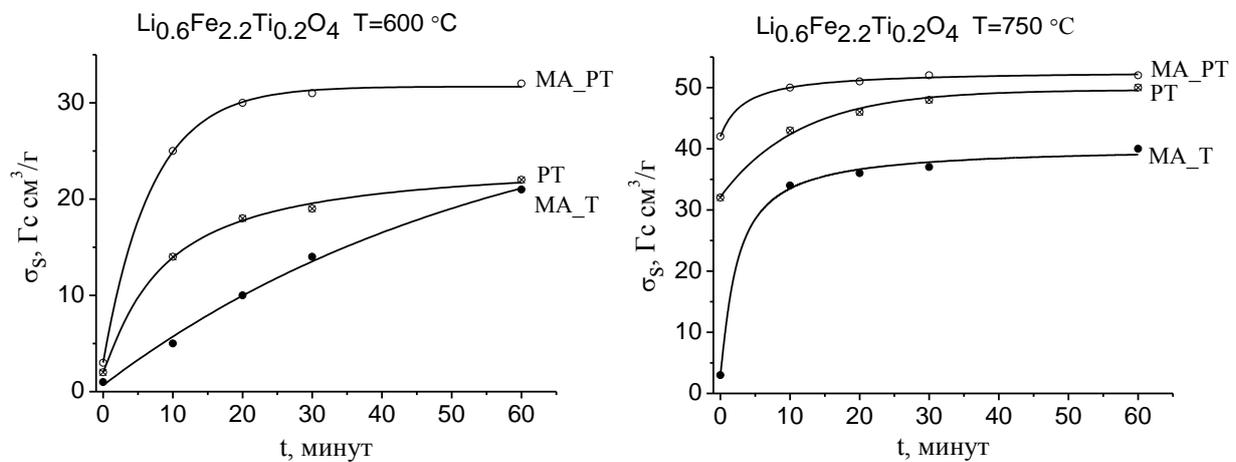


Рисунок 4.16 – Кинетические зависимости удельной намагниченности смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Таким образом, измерения намагниченности насыщения также подтверждают наличие эффекта ускоренного формирования магнитной фазы в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комплексном высокоэнергетическом воздействии.

4.3 Технологическая схема получения литиевых ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия

По результатам проведенных исследований был разработан технологический режим с рекомендациями по обжигу литий-замещенных ферритов в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию смеси исходных реагентов и

последующий нагрев в импульсном пучке высокоэнергетических электронов. Данный технологический режим приведен в виде блок-схемы и представлен на рисунке 4.17. Так же получены температурно-временные режимы для получения литиевых ферритов заданного состава при различных видах обработки. Данные по температурно-временным режимам представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Температурно-временные режимы получения литиевых ферритов заданного состава

	$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$		$\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	
	-	МА	-	МА
Термический синтез				
Температура, °С	950	800	1000	850
Время, ч	12*	4	12*	4
Нагрев в пучке ускоренных электронов				
Температура, °С	850	750	900	750
Время, ч	4**	1	4**	1

Примечание:

*включение операции помола и перемешивания через каждые 2 часа обжига+компактирование

** включение операции компактирования

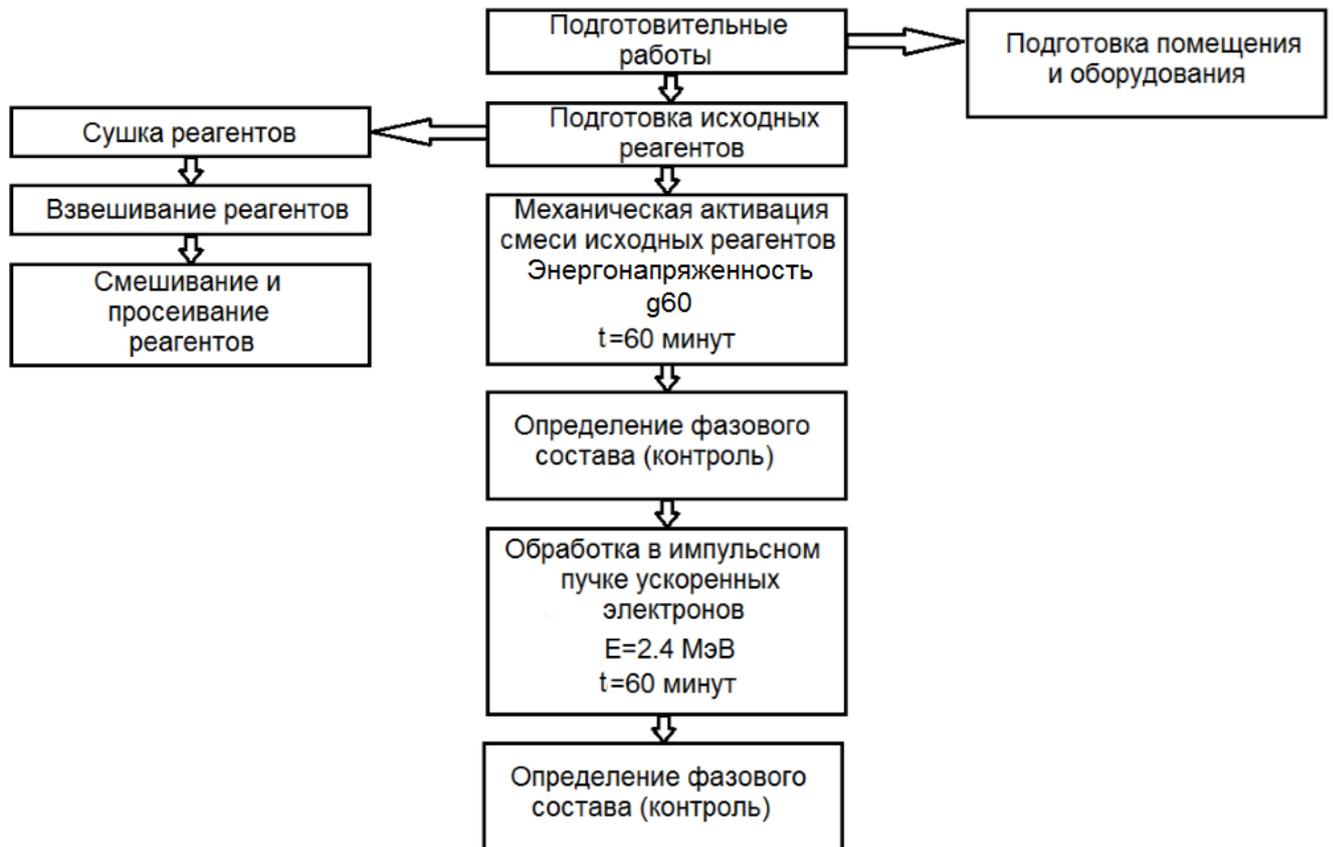


Рисунок 4.17 – Блок-схема технологии литиевых ферритов

Технологическая схема получения ферритов состоит из 6 основных блоков:

1. Подготовка рабочего места, оборудования и персонала.
2. Подготовка исходных материалов, включающая сушку реагентов в лабораторной печи при невысоких температурах, взвешивание необходимого количества реагентов согласно химической формуле и их дальнейшее смешение и просеивание через сито.
3. Механическая активация смеси исходных реагентов в шаровой мельнице планетарного типа при факторе энергонапряженности $g=60$ в течение 60 минут с применением стальных стаканов и шаров.
4. Рентгенофазовый анализ образцов после проведения процедуры механической активации.
5. Нагрев и изотермическая выдержка в импульсном пучке ускоренных электронов на ускорителе ИЛУ-6. Энергия пучка 2.4 МэВ, ток пучка в импульсе 340 мА, частота следования импульсов варьировалась в диапазоне 9-18 Гц. Для

получения литий-цинковых ферритов рекомендуется температура обжига не менее 600 °С с изотермической выдержкой 60 минут. В случае получения литий-титановых ферритов температура и время обжига составляет 750 °С и 60 минут, соответственно.

6. Рентгенофазовый анализ образцов после проведения процедуры синтеза.

Выводы по главе 4

1. Рассмотрен процесс твердофазного получения литий-цинковых и литий-титановых ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ (для Li-Zn ферритов) и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ (для Li-Ti ферритов) в планетарной мельнице и последующий нагрев импульсным высокоэнергетическим электронным пучком. Для выявления радиационных эффектов проведены исследования по получению ферритов при традиционном термическом нагреве в лабораторной печи.

2. Рентгенофазовый анализ показал, что при невысокой температуре термического синтеза, равной 600 °С, образцы обоих ферритовых составов содержат значительное количество непрореагировавшего оксида железа, содержание которого уменьшается с увеличением времени изотермической выдержки при синтезе. Однако, при обжиге в пучке ускоренных электронов на рентгенограммах помимо остатков оксида железа наблюдались рефлексы от шпинельной фазы высокой интенсивности.

3. При повышении температуры синтеза до 750 °С образцы обоих ферритов не зависимо от способа нагрева содержат в своем составе шпинельные фазы, что подтверждается дифрактограммами, которые показали отсутствие отражений от оксидных фаз. При этом интенсивности шпинельных фаз значительно выше в образцах, синтезированных в пучке электронов, по сравнению с образцами, полученными при обычном термическом обжиге. Следовательно, уже обычное сравнение дифрактограмм показывает более высокую степень

ферритообразования в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия.

4. Данные по термическому анализу хорошо коррелируют с данными рентгенофазового анализа, которые показали дальнейшее протекание реакции взаимодействия исходных реагентов в образцах, предварительно синтезированных при 600 °С при небольшом времени синтеза для литий-цинкового феррита и практически при всех временах синтеза для литий-титанового феррита. Однако, при такой невысокой температуре синтеза на образцах литий-цинкового феррита, синтезированных в пучке электронов, уже наблюдался магнитофазовый переход в области температуры Кюри, что указывает на образование литий-замещенных фаз $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ с $x > 0$.

5. Термомагнитометрический анализ образцов, синтезированных при 750 °С показал наличие магнитофазового перехода практически во всех образцах. При этом с увеличением времени синтеза наблюдается увеличение интенсивности пика на кривой ДТГ(М), связанного с данным переходом и по виду которого можно судить о количественном образовании магнитной фазы. С помощью данного анализа установлено, что ферриты, синтезированные в пучке электронов из немеханоактивированных смесей исходных реагентов, характеризуются основным содержанием промежуточной фазы чистого литиевого феррита LiFe_5O_8 с температурой Кюри ~ 630 °С.

6. Механическая активация смеси реагентов значительно ускоряет получение литий-цинковых и литий-титановых ферритов, как в обычном термическом режиме, так и при нагреве в пучке электронов, что подтверждается положением пика на ДТГ(М) кривой для таких образцов. Однако более низкая интенсивность и размытость данного пика, полученного для термически синтезированных образцов, говорит о присутствии набора промежуточных литий-замещенных фаз с температурами Кюри, близкими по значению.

7. Образцы, синтезированные в пучке ускоренных электронов показали основное наличие литий-цинковой либо литий-титановой феррошпинели с температурами Кюри, близкими к фазам $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ или $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$, соответственно.

8. Таким образом, установлен синергетический эффект получения однофазных ферритов заданного состава в условиях совместного использования механической активации и нагрева в пучке электронов. Такие образцы характеризуются более высокими значениями намагниченности насыщения по сравнению с образцами, полученными при других режимах обработки.
9. Разработанная технологическая схема обеспечивает получение гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов при температуре синтеза 750 °С с длительностью изотермической выдержки 60 минут.

Основные выводы

1. Установлены закономерности формирования структурных и реакционных свойств исходных порошков состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при механической обработке в планетарной мельнице с энергонапряженностью $g=60$ и разработаны оптимальные режимы и условия этой обработки для реализации процессов получения литиевых ферритов. Показано, что предварительная механическая активация в шаровой мельнице планетарного типа исходных реагентов приводит к уменьшению их размеров кристаллитов и увеличению величины микродеформаций. Так же было установлено, что при механической активации происходит не только уменьшение размеров частиц исходных реагентов, но и одновременное образование агломератов плотной текстуры, состоящие из измельченных реагентов, а так же увеличивается насыпная плотность образцов, что приводит к отсутствию эффекта компактирования смеси.

2. С помощью рентгенофазового и термического анализов показано, что процесс синтеза литиевых ферритов независимо от режима МА проходит через образование промежуточных шпинельных фаз. Механическая активация ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой интенсифицируя процесс получения конечного продукта синтеза.

3. Установлено, что в результате пластической деформации твердых частиц при шаровом измельчении порошков в планетарной мельнице точечные контакты преобразовываются в контакты вдоль поверхности, таким образом, становится возможным образование тройных контактов. Это приводит к уменьшению количества промежуточных стадий и ускорению процесса синтеза и однородности конечного продукта.

4. Исследованы механизмы твердофазного взаимодействия в порошковых смесях $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий предварительной обработки. Показано, что реакция синтеза литиевых ферритов представляет собой многостадийный двухступенчатый процесс, хорошо

описываемый диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна на всех стадиях. При этом происходит значительное уменьшение энергии активации процесса синтеза с (250-290) кДж/моль до (60-70) кДж/моль (в зависимости от состава ферритов) на первом этапе и с (364-397) кДж/моль до (117-297) кДж/моль на втором этапе в случае использования механоактивированных порошковых смесей.

5. Исследованы процессы фазовых превращений и магнитные состояния литиевых ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ при последовательных высокоэнергетических воздействиях в планетарной мельнице и в импульсном пучке электронов с энергией 2.4 МэВ. Показано, что при невысокой температуре термического синтеза, равной 600 °С, образцы обоих ферритовых составов содержат значительное количество непрореагировавшего оксида железа, содержание которого уменьшается с увеличением времени изотермической выдержки при синтезе. Однако, при обжиге в пучке ускоренных электронов на рентгенограммах помимо остатков оксида железа наблюдались рефлексы от шпинельной фазы высокой интенсивности.

6. При повышении температуры синтеза до 750 °С образцы обоих ферритов не зависимо от способа нагрева содержат в своем составе шпинельные фазы, что подтверждается дифрактограммами, которые показали отсутствие отражений от оксидных фаз. При этом интенсивности шпинельных фаз значительно выше в образцах, синтезированных в пучке электронов, по сравнению с образцами, полученными при обычном термическом обжиге. Следовательно, уже обычное сравнение дифрактограмм показывает более высокую степень ферритообразования в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия.

7. Термомагнитометрический анализ образцов, синтезированных при 750 °С показал наличие магнитофазового перехода практически во всех образцах. При этом с увеличением времени синтеза наблюдается увеличение интенсивности пика на кривой ДТГ(М), связанного с данным переходом и по виду которого можно судить о количественном образовании магнитной фазы. Установлено, что механическая активация смеси реагентов значительно ускоряет получение литий-

цинковых и литий-титановых ферритов, как в обычном термическом режиме, так и при нагреве в пучке электронов, что подтверждается положением пика на ДТГ(М) кривой для таких образцов. Однако более низкая интенсивность и размытость данного пика, полученного для термически синтезированных образцов, говорит о присутствии набора промежуточных литий-замещенных фаз с температурами Кюри, близкими по значению.

8. разработана и оптимизирован технологический режим получения литиевых ферритов состава $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ с использованием методов высокоэнергетических воздействий в планетарной мельнице и в импульсном пучке электронов с энергией 2.4 МэВ. Установлено, что разработанная технологическая схема обеспечивает получение гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов при температуре синтеза 750 °С с длительностью изотермической выдержки 60 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. – Л.: Химия, 1970. – 192 с.
2. Рабкин, Л.И. Технология ферритов / Л.И. Рабкин, С.А. Соскин С.А, Б.Ш. Эпштейн. – М.-Л. Госэнергоиздат, 1976. – 353 с.
3. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн Х. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962. – 504 с.
4. Левин, Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 471 с.
5. Бляссе, Ж. Кристаллохимия феррошпинелей / Ж. Бляссе. – М.: Металлургия, 1968. – 184 с.
6. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма / С. Тикадзуми. – М.: Мир, т. 2. Магнитные свойства веществ, 1983. – 302 с.
7. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, т. 1. 1976. – 353 с.
8. Физические и физико-химические свойства ферритов: Сборник статей. – Минск: Наука и техника, 1966. – 353 с.
9. Жураковский, Е.А. Электронные состояния в ферромагнетиках / Е.А. Жураковский, П.П. Киричок П.П. – Киев: Наукова думка, 1985. – 325 с.
10. Кринчик, Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун. – та, 1976. – 367 с.
11. Павлов, Г.Д. Анализ методов получения ферритовых порошков и сырьевых материалов для них. Оценка перспективности их использования / Г.Д. Павлов, М.Д. Пятунин, М.П. Радченко // Обзоры по электронной технике. – Сер. Материалы – 1989. № 7. – С. 80.
12. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: Изд. – во Моск. ун. - та, 1987. – 275 с.
13. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. – Л.: Химия, 1974. –

496 с.

14. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1984. – 208

с.

15. Paulus, M. Properties of Grain Boundaries in Spinel Ferrites / M. Paulus // *Materials. Sci. Res.* N. Y., Plenum. – 1966. – V. 3, N. 4. – P. 31 – 47.

16. Рабкин, Л.И. Высокочастотные ферромагнетики / Л.И. Рабкин. – М.: Физматгиз, 1960. – 528 с.

17. Неель, Л. Магнитные свойства ферритов. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм / Л. Неель. В сб. «Антиферромагнетизм» – М.: ИЛ, 1956. С. 54 – 58.

18. Трухин, В.И. Самообращение намагниченности природных и синтезированных ферромагнетиков / В.И. Трухин, Н.С. Безаева // М.: УФН. – 2006. – Т. 176, № 5. 2006, С. 507 – 535.

19. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов – М. - Л.: ОНТИ, 1939. – 187 с.

20. Каганов, М.И. Природа магнетизма / М.И. Каганов Цукерник В.М. – М.: Наука, 1982. – 192 с.

21. Вонсовский, С.В. Ферромагнетизм / С.В. Вонсовский, Я.С. Шур Я. – М. - Л.: ОГИЗ - Гостехиздат, 1948. – 816 с.

22. Kneller, E. Ferromagnetismus / E. Kneller. – Berlin, Springer Verlag, 1962. – 792 p.

23. Сафантиевский, А.Л. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития / А.Л. Сафантиевский // *Обзоры по электронной технике.* – 1979. – Сер. 6, вып. 9. – 32 с.

24. Белов, К.П. Ферриты в сильных полях / К.П. Белов. – М.: Наука, 1972. – 200 с.

25. Srivastava, C.M. Exchange Constants in Spinel Ferrites /C.M. Srivastava, G. Srinivassan, N.G. Nanadigar // *Phys. Rev.* – 1979. – V. 19, № 1. – P. 499 – 508.

26. Соколов, В.В. Влияние магнитного поля на скорость распространения ультразвука в ферритах / В.В. Соколов, М.И. Осипов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.* – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 224-226.

39. Белов, Н.В. Структурная кристаллография / Н.В. Белов. – М.: Изд. - во АН СССР, 1951. – 88 с.
40. Ранкис, Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис. – Рига: Зинатие, 1981. – 185 с.
41. Бальшин, М.Ю. Порошковая металлургия / М.Ю. Бальшин. – М.: Машгиз, 1948. – 286 с.
42. Физические и физико-химические свойства ферритов: сборник статей. – Минск: Наука и техника, 1975. – 232 с.
43. Vervey, E.W. Theory of magnetization mechanisms / E.W. Vervey, E.L. Heilmann // J. Chem. Phys. – 1947. V. 15. – P. 174 – 178.
44. Verwey, E.J. / E.J. Verwey, J.H. de Boer // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1936. – V. 55. – P. 531.
45. Суржиков, А.П. Зернограничная диффузия кислорода в поликристаллических ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, В.В. Пешев // Известия ВУЗов. Физика. – 1999. – № 5. – С. 64 – 69.
46. Суржиков, А.П. Применения метода измерения температурной зависимости электрической проводимости для изучения диффузии кислорода в поликристаллических ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Т.С. Полякова. // Перспективные материалы. – 1998. – №4. – С. 66 – 69.
47. Суржиков, А.П. Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко // Перспективные материалы. – 1999. – №6. С. 90 – 94.
48. Третьяков, Ю. Д. Термодинамика ферритов / Ю.Д. Третьяков. – Л.: Химия, 1967. - 304 с.
49. Быков, Ю.А. Высокотемпературное деформирование и термическая обработка ферритов / Ю.А. Быков. – М.: Металлургия, 1988. – 215 с.
50. Коллонг, Р. Нестехиометрия / Р. Коллонг. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
51. Семенов, А.А. Исследование мультиферроидных многослойных структур на основе пленок ферритов и сегнетоэлектриков / А.А. Семенов, А.И. Дедык, Л.Ю. Фетисов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1. – С.

113.

52. Варшавский, М.Т. Дефектность структуры и физико - химические свойства феррошпинелей / М.Т. Варшавский, В.П. Пащенко, А.Н. Мень // М.: Наука, 1988. – 242с.

53. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. - 360 с.

54. Шольц, Н.Н. Ферриты для радиочастот / Н.Н. Шольц, К.А. Пискарев. – М.: Энергия, 1966. – 258 с.

55. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева // Справочник. – Выпуск первый. Двойные системы – М.: Наука, 1965. – стр. 247 – 250; 428 – 429; 438.

56. Метлин, Ю.Г. Исследование равновесных условий образования железолитиевой шпинели / Ю.Г. Метлин, Н.Н. Олейников, Ю.Г. Саксонов, Ю.Д. Третьяков, А.П. Ерастова // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43, № 12. – С. 3143 – 3146.

57. Горбанов, Р.Ф. О взаимной растворимости окислов шпинельного типа в системе Li – Ti – Fe – O /Р.Ф. Горбанов, Г.Н. Орлов, Р.Г. Захаров Р // Журнал неорганической химии. – 1982 – Т. 27, вып. 11. – стр. 2907 – 2909.

58. Сноек, Я. Исследования в области новых ферромагнитных материалов / Я. Сноек. – М.: ИЛ, 1949. – 222 с.

59. Найден Е.П., Журавлев В.А., Сусяев В.И., Минин Р.В., Итин В.И., Коровин Е.Ю. Параметры структуры и магнитные свойства полученных методом СВС кобальт содержащих гексаферритов системы Me_2W // Известия Высших Учебных Заведений. Физика, 2010. – Т. 53, №9, стр. 87.

60. Найден, Е.П. Структура, статистические и динамические магнитные свойства синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза гексаферритов системы $Sr(CO_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$ / Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Сусяев, Р.В. Минин, В.И. Итин, О.А. Доценко // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2010. – Т. 55, № 8. – С. 13-19.

61. Найден, Е.П. Получения гексаферрита бария с W-структурой методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующей механической активацией и ферритизацией / Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Суслев, Р.В. Минин, В.И. Итин // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 237-238.

62. Naiden, E.P. SHS – produced $\text{Co}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ - doped barium and strontium hexaferrites: static and dynamic magnetic properties / E.P. Naiden, V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyayev, O.A. Dotsenko, V.I. Itin, R.V. Minin // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. – 2016. – V. 25, № 4. – P. 203-209.

63. Johnson, D.W. Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems / D.W. Johnson, P.K. Gallagher // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. V. 59, N. 171 P. 573.

64. Радомский, И.Н. Исследование кинетики и механизма взаимодействия гематита с карбонатом лития: автореф. дис. ...канд. хим. наук: / И.Н. Радомский. – М.: Москва, 1974. – 17 с.

65. Локотош, Т.А. Кинетика разложения и взаимодействия углекислотного лития с некоторыми окислами металлов / Т.А. Локотош, С.С. Лисняк // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. – 1976. – Т. 19, № 10. – С. 1496–1498.

66. Локотош, Т.А. Влияние соотношения исходных компонентов на ферритизацию в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Т.А. Локотош, С.С. Лисняк // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1976. –Т.12, № 7. – С. 1272–1275.

67. Локотош, Т.А. Соединения в системах карбонат лития – окислы / Т.А. Локотош, С.С. Лисняк // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. – 1977. – Т. 20, № 9. – С. 307 – 309.

68. Лисняк, С.С. Взаимодействие карбоната лития с ферритами / С.С. Лисняк, М.В. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы – 1991. – Т.27, № 9. С. 1920 – 1922.

69. Verbenni, V. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / V. Verbenni, A. Marini, D. Capsoni // Z. Naturforsch. – 1998. – 53a. – P. 997 – 1003.

70. Kun Uk Kang. Size-dependent magnetic properties of ordered $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ prepared by the sol-gel method / Kun Uk Kang, Seong Wook Hyun, Chul Sung Kim // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 99.

71. Смирнов, Д. О. Композиционные радиопоглощающие материалы на основе ферритмагнитных соединений: Автореф. дис. ... канд. тех. наук: / Д.О. Смирнов. – М: Москва, 2009. – 20 с.
72. Gruskova, A. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites / A. Gruskova, J. Slama, R. Dosoudil, M. Usakova, V. Jancarik, E. Usak // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. V. 320. – P. 860–864.
73. Будников, П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной, И.А. Булавин. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
74. Reijnen P.J.L., Aarts G.P.Th.A., van de Heuvel R.M., Stuits A.L. // *Joint Meeting Elect. Magn. Ceram.* – 1970. April 13-14, Eindhoven, Netherlands.
75. O'Bryan, H.M. Gallagher, P.K., Monforte, F.R., Schrey, F // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* – 1969. V. 48. – P. 203 – 208.
76. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов. – М., РАН, *Успехи химии*, 2007, т. 76, № 2, стр. 147 – 168
77. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 307 с.
78. Тамман, Г. Химия и физика металлов и их сплавов / Г. Тамман, А. Лешателье. М.– Л., 1935.
79. Розовский, А.Я. Гетерогенные химические реакции / А.Я. Розовский. – М.: Наука, 1980. – 324 с.
80. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, Гинстлинг А.М. – М.:Стройиздат, 1971. – 488 с.
81. Киперман, С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М.:Наука, 1964. – 605 с.
82. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. – М.: Изд. Иностран. Лит., ч. 2, 1963. – 275 с.
83. Гаврилова, Л.Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов / Л.Я. Гаврилова. – Екатеринбург, 2008. – 74 с.

84. Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов / В.В. Зырянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. Вып. 2. – С. 107-137.

85. Наноструктурные материалы: учеб.пособие для студентов высших учебных заведений / Р.А. Андриевского, А.В. Рагули. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

86. Суржиков, А.П. Исследование структуры и электромагнитных свойств литиевой ферритовой керамики LiFe_5O_8 , полученной на основе ультрадисперсного оксида железа / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев, В.А. Власов, С.П. Журавков // Известия вузов: Физика. – 2014. – Т. 57. – С. 41-46.

87. Найден, Е.П. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков полученных методом механохимического синтеза из солевых систем / Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Итин, О.Г. Терехова, А.А. Магаева, Ю.Ф. Иванов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 857-863.

88. Болдырев, В.В. Исследования по механохимии твердых веществ / В.В. Болдырев // Вестник РФФИ. – 2004. № 3. – С. 38-59.

89. Найден, Е.П. Зависимость структурных параметров и магнитных свойств наноразмерных порошков гексаферрита Zn_2Y от режимов механической активации / Е.П. Найден, В.А. Журавлев // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 310-315.

90. Ермаков, А.Е. Ферромагнетизм в порошках, полученных измельчением / А.Е. Ермаков, Я.Я. Чуриков, В.А. Баринов // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т. 53, № 2. – С. 90-94.

91. Суржиков, А.П. Исследование радиопоглощающих свойств композита на основе литий-цинкового феррита / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, В.А. Власов, В.А. Журавлев, В.И. Суслиев, О.А. Доценко // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 5. – С. 51-55.

92. Суржиков, А.П. Электрические свойства ферритов, полученных при спекании пучком ускоренных электронов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, А.В. Малышев, К.А. Воротилов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного

приборостроения. – 2010. – Т. 10, № 1. С. 327-331.

93. Ауслендер, В.Л. Импульсный высокочастотный линейный ускоритель электронов ИЛУ-8 / В.Л. Ауслендер, В.В. Безуглов, А.А. Брызгин, Л.А. Воронин, В.А. Горбунов, и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 3. – С.98-103.

94. Брызгин, А.А. Ускорители электронов для промышленного применения, разработанные в ИЯФ ИМ. Г.И. Будкера СО РАН / А.А. Брызгин, Н.К. Куксанов, Р.А. Салимов // Успехи физических наук. – 2018. – Т. 188, № 6. – С. 672-685.

95. Суржиков, А.П. Исследование процесса ферритообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-FeO}_3$ в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев, В.А. Власов // Известия вузов: Физика. – 2013. – Т. 6. – С. 69-73.

96. Суржиков, А.П. 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. Суржиков, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев, Е.А. Васендина // Перспективные материалы. – 2013. – № 8. – С. 5-10.

97. Власов, В.А. Исследование магнитных свойств литий-замещенных феррошпинелей, синтезированных в пучке электронов / В.А. Власов, Е.А. Васендина, Е.В. Николаев, О.В. Гальцева // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №5. – С. 10-16.

98. Surzhikov, A.P. Synthesis of substituted lithium ferrites under the pulsed and continuous electron beam heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, 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.

99. Шипко, М.Н. Особенности формирования кристаллической структуры гексагонального феррита бария при радиационно-термических воздействиях / М.Н., А.М. Летюк [и др.] // ДАН СССР. – 1987. – 296, № 4. - С.930-933.

100. Анненков, Ю.М. Радиационная технология иттрий-бариевых купратов. Высокотемпературная сверхпроводимость / Ю.М. Анненков, А.П. Суржиков, А.М.

Притулов // – Томск, 1990. – С.73-85.

101. Васендина, Е.А. Радиационно-термический синтез легированных литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Васендина Е.А. – Томск, 2011. – 167 с.

102. Костишин, В.Г. Получение Mg-Zn керамики марки 600НН методом радиационно-термического спекания / В.Г. Костишин, А.С. Комлев, М.В. Коробейников, А.А. Брызгин, В.И. Шведунов, В.В. Коровушкин, А.В. Тимофеев // Таврический научный обозреватель. – 2015. № 4. – С. 78-84.

103. Surzhikov, A.P. Kinetics of Phase Formation in a $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System during Radiation-Thermal Synthesis / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, E.A. Vasendina // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – V. 5. – P. 102-106.

104. Костишин, В.Г. Влияние температурного режима радиационно-термического спекания на структуру и магнитные свойства Mn-Zn ферритов / В.Г. Костишин, А.С. Комлев, М.В. Коробейников, А.А. Брызгин, В.И. Шведунов, М.А. Михайленко // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции. – 2015. С. 252-258.

105. Койфман, А.И. Размытие диффузионных профилей в кремнии при воздействии ионизирующего излучения / А.И. Койфман, О.Р. Ниязова // ФТП. – 1972. – Вып. 6, № 4. – С. 757-758.

106. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: Бином, 1999. – 175 с.

107. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов/ А.Г. Мержанов; под ред. В. Т. Телепы, А. В. Хачояна. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 511 с.

108. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: «Территория», 2001. – 432 с.

109. Химия синтеза сжиганием/ под ред. М.Коидзуми. – М.: Мир, 1998. – 247 с.

110. Berbenni, V. Solid state formation of lithium ferrites from mechanically activated $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ mixtures / V. Berbenni, A. Marini, P. Matteazzi, R. Ricceri, N. Welham // *Journal of European Ceramic Society*. – 2003 – Vol. 23. – P. 527–536.

111. Lysenko, E.N. Thermal analysis study of solid-phase synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrites from mechanically activated reagents / E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, V.A. Vlasov, A.V. Malyshev, E.V. Nikolaev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015 - Vol. 122. – P. 1347-1353.

112. Lysenko, E.N. Investigation of oxidation process of mechanically activated ultrafine iron powders E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, S.P. Zhuravkov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 110.

113. Surzhikov, A.P. Influence of mechanical activation of initial reagents on synthesis of lithium ferrite / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, Lysenko E.N., A.V. Malyshev, A.M. Pritulov, O.G. Kazakovskaya // *Russian Physics Journal*. – 2012 – Vol. 6. – 672–677.

114. Суржи́ков, А.П. Радиационно-термический метод получения литий-цинковой ферритовой керамики / А.П. Суржи́ков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев, В.А. Власов // *Известия вузов: Химия и химическая технология*. – 2018. – Т. 61. – С. 69-75.

115. Kostishin, V.G. Magnetic structure of Mn-Zn ferrites prepared by radiation-enhanced thermal sintering / V.G. Kostishin, V.V. Korovushkin, L.V. Panina, A.S. Komlev, N.A. Yudanov, A.Y. Adamtsov, V.G. Andreev, A.N. Nikolaev // *Inorganic materials*. – 2014. Vol. 50. – P. 1252-1256.

116. Surzhikov, A.P. Investigation of the process of ferrite formation in the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ system under high energy actions / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, V.A. Malyshev // *Russian Physics Journal*. – 2013. – V. 56. – P. 681-685.

117. Гальцева, О.В. Твердофазный синтез литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Гальцева Ольга Валерьевна. - Томск, 2009. – 150 с.

118. Atkinson, A. Diffusion along grain boundaries and dislocations in oxides,

alkali halides and carbides / A. Atkinson // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 12. – P. 309-320.

119. Wu, S.H. Preparation of α -LiFeO₂-based cathode materials by an ionic exchange method / S.H. Wu, H.Y. Lie // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 174. – P. 789-794.

120. Ауслендер, В.Л. Импульсные высокочастотные линейные ускорители электронов ИЛУ / В.Л. Ауслендер, А.А. Брызгин, Л.А. Воронин, Г.Б. Глаголев [и др.] // *Наука – производству*. – 2003. – № 7. С. 11 – 17.

121. Kraus, W. POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns / W. Kraus, G. Molze // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – V. 29. – P. 301 – 303.

123. Жилияков, С.М. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков / С.М. Жилияков, Е.П. Найден.– Томск, Изд. – во Том. ун. – та, 1990. – 224 с.

124. Surzhikov, A.P. Investigation of the composition and electromagnetic properties of lithium ferrite LiFe₅O₈ ceramics synthesized from ultradispersive iron oxide / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.V. Malyshev, S.P. Zhuravkov S.P // *Russian Physics Journal*. – 2015. – V. 57. – P. 1342-1347.

125. Surzhikov, A.P. Processing line for industrial radiation-thermal synthesis of doped lithium ferrite powders A.P. Surzhikov, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, E.A. Vasendina, O.G. Galtseva // *Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 110. – Art. no. 012002.

126. Никитин, Ю. И. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков / Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. // *Сверхтвердые материалы*. – 2008. – № 1. – С. 77-93.

127. Surzhikov, A. P. Investigation of structural states and oxidation processes in Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ using TG analysis / A.P. Surzhikov, T. S. Franguljyan, S. A. Gyngazov, E.N. Lysenko // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2012. – V.108, № 3. – P. 1207-1212.

128. Поваров, В.Г. Кинетика процесса образования феррита в системе

$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / В.Г. Поваров, Э.П. Бляндур // Кинетика и катализ. –1999. – Т.40, № 4. – С. 520–524.

129. Baranchikov, A.E. Kinetics of the formation of zink ferrite in ultrasonic field / A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, G.P. Murav`eva // Doklady Chemistry. – 2004. – V.397. – P.146–148.

130. 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, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // Thermochemica Acta. – 2018.

131. Lysenko, E.N. TG study of the $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ ferrite synthesis / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110, Issue 1. – Art. no. 012002.

Приложение 1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Формирование отчета по фазовому составу»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2015619322

Формирование отчета по фазовому составу ферритов

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Астафьев Александр Леонидович (RU), Лысенко Елена Николаевна (RU), Николаев Евгений Владимирович (RU)*

Заявка № **2015616112**

Дата поступления **06 июля 2015 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **31 августа 2015 г.**

Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности



Л.Л. Курий

Приложение 2. Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в ООО «НВП «ЭЧТЕХ»

ООО НВП «ЭЧТЕХ»

Научно-внедренческое предприятие "Экологически чистая технология"

634055, г. Томск, пр. Академический 3/1 оф.107,

тел./ факс (382 2)49-11-91, E-mail: sbordunov@yandex.ru

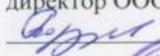
ОКВЭД 72.19 ИНН 7017216346 КПП 701701001 р/с 40702810506290003916 в

ПАО «Томскпромстройбанк» г.Томска, к/с №3010181050000000728, БИК 046902728

Исх. № 365 от « 20 » 08 2018 г.

Утверждаю:

директор ООО «НВП «ЭЧТЕХ»

 С.В. Бордунов

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Николаева Евгения Владимировича



Комиссия в составе:

председатель к.т.н. Бордунов С.В.

члены комиссии: гл. энергетик ООО НВП «Эчтех» Макеев В.А., технолог ООО НВП «Эчтех» Савиных В.Ю., инженер научно исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников ТПУ Николаев Е.В.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Николаева Е.В. по теме «Получение литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов и нагрев в пучке электронов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, переданы и внедрены в работу предприятия ООО «НВП «ЭЧТЕХ, г. Томск.

На основе предложенного технологического способа получения литий-цинковых ферритов, полученных в работе Николаева Е.В., были изготовлены сердечники анодного деления напряжения в многоканальных разрядниках электровзрывной установки для обработки водных пульп и суспензий.

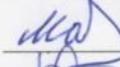
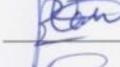
В установке, состоящей из реактора с 4 электродами, источника питания мощностью 5 кВт и генератора импульсов с частотой следования импульсов до 10 Гц (4 разрядника, работающих при атмосферном давлении, емкость конденсаторов, установленных на разрядной ячейке 0,15-0,2 мкФ) ранее применялись сердечники, изготовленные из промышленных литиевых ферритов, имеющих следующие характеристики: индукция насыщения $4\mu M_s = 3800$ Гс, температура Кюри $T_c = 630$ °С.

Сердечники, изготовленные из порошков, полученных в работе Николаева Е.В., обладают следующими характеристиками: индукция насыщения $4\mu M_s = 4900$ Гс, температура Кюри $T_c = 501$ °С.

Микроструктура опытных и промышленных сердечников имела сопоставимые параметры по зернистости и пористости изделий.

Повышение намагниченности насыщения сердечников, изготовленных из шихты, полученной в работе Николаева Е.В., привело к снижению потерь в многоканальных разрядниках, повысило устойчивость их работы, и позволило увеличить ток разряда с 8-9 кА до 9-10 кА (в среднем на 12-15%), повысив эффективность применения электровзрывной установки при обработке водных пульп и суспензий.

Члены комиссии:


Макеев В.А.

Савиных В.Ю.

Николаев Е.В.

Приложение 3. Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в учебной и научной деятельности НИ ТПУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по образовательной
деятельности НИ ТПУ
А.Р.Вагнер
2018 г.

АКТ

« 04 » 09 2018г. № 149/1

Проверка использования результатов кандидатской диссертации «Получение литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов и нагрев в пучке электронов» Николаева Евгения Владимировича, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в учебной и научной деятельности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Составлен комиссией:

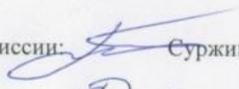
Председатель: Суржиков А.П., заведующий ОКД ИШНКБ

Члены комиссии: Плотникова И.В., доцент ОКД ИШНКБ

Вавилова Г.В., доцент ОКД ИШНКБ.

В период с «03» 09 2018 по «04» 09 2018 комиссия провела проверку об использовании результатов кандидатской диссертации Николаева Е.В. в учебную и научную деятельности ТПУ, и постановила, что разработанный технологический способ получения магнитных образцов и предложенный способ контроля гомогенности фазового состава по измерениям температуры Кюри, предназначенные для задач контроля качества ферритовых материалов, используются при выполнении лабораторных работ и при решении исследовательских задач по следующим курсам: «Контроль проникающими веществами», «Физические методы контроля», «Методы и средства измерений, испытаний и контроля. Часть 1», «Неразрушающий контроль и диагностика», «Метрологическое обеспечение средств неразрушающего контроля», «УИРС», «НИРС» бакалаврами и магистрами направления «Приборостроение», а также при выполнении выпускных квалификационных работ.

По теме диссертации Николаева Е.В. и при его участии в качестве консультанта выполнена магистерская работа.

Председатель комиссии:  Суржиков А.П., заведующий ОКД ИШНКБ

Члены комиссии:  Плотникова И.В., доцент ОКД ИШНКБ

 Вавилова Г.В., доцент ОКД ИШНКБ