

ПЕТРОВА АННА

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2020

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

Научный руководитель :

Суржиков Анатолий Петрович

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

Официальные оппоненты:

Клопотов Анатолий Анатольевич

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

Сигов Александр Сергеевич,

доктор физико-математических наук, профессор,
академик РАН, Президент ФГБОУ ВО «МИРЭА –
Российский технологический университет»,
г. Москва, заведующий кафедрой наноэлектроники

Защита диссертации состоится «22» сентября 2020 года в _____ на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.13 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: г. Томск, ул. Савиных, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

К.Т.Н., доцент



Шевелева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

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

При производстве изделий из ферритовой керамики используются косвенные методы контроля структурных нарушений, позволяющие обнаружить закономерности преобразования дефектности материала и оценивать его гомогенность. К таковым относятся контроль истинной теплоемкости, начальной восприимчивости парапроцесса, намагниченности насыщения в интервале температур включающем точку Кюри.

Однако такие методы трудоемки, избирательны к видам дефектов и подходят лишь для регистрации магнитных фаз или контроля фазовой гомогенности в индикаторном режиме, т.е. они не позволяют количественно оценить размер флуктуаций химического состава и сам состав.

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

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

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

Есть основания предполагать, что основой неразрушающего метода контроля ферритовых изделий, лишенного отмеченных недостатков, может

служить температурная зависимость начальной магнитной проницаемости (НМП) в интервале температур, включающем точку Кюри.

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

Степень разработанности темы.

Вопросами изучения магнитных характеристик ферритовых материалов занимается большой круг ученых, научно-исследовательских центров и лабораторий по всему миру.

Вопросы влияния температуры на магнитные характеристики ферромагнитных материалов рассматривались в работах: S. Tian, X. Zhang, J. Wang, K. Seki, K. Murakami, H.Y. Lu, G. Zhu, Кахняж М.Л., Салах Я.Л., Шевчук Р.Ю., Цепелев В. и др.

Результаты исследований влияния микроструктуры ферритовой керамики на начальную магнитную проницаемость отражены в работах таких ученых, как R. Zahir, F. Chowdhury, M.A. Hakim, U.R. Ghodake, N.D. Chaudhari, Поляков В.В., Егоров А.В., Турецкий В.А. и др.

Исследования влияния температурных режимов и видов спекания ферритов на их микроструктуру и магнитные свойства представлены в работах Костишина В.Г., Коробейникова М.В., Лысенко Е.Н., Малышева А.В., Михайленко М.А., Суржикова А.П., Шведунова В.И. и др.

В работах J.S. Ghodake, T.J. Shinde, R.P. Patil, A.A Momin, A.K.M. Akther Hossain, посвященных исследованиям и анализу температурных зависимостей магнитных свойств ферритов, установлено влияние гомогенности исследуемого материала на резкость падения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости в районе точки Кюри.

Намагничивание магнитомягких ферритов определяется динамикой движения доменных границ, которая в свою очередь определяется действием сил торможения со стороны дефектов материала. Следовательно, все основные электромагнитные характеристики таких материалов будут зависеть от уровня их дефектного состояния. Расчет магнитной проницаемости может быть осуществлен на основе различных моделей, которые учитывают взаимодействие доменных границ с дефектами решетки. Наиболее распространённые модели для поликристаллических ферритов это модель Глобу и модель Смита и Вейна. Однако, несмотря на довольно долгую и давнюю историю изучения температурных зависимостей, системные и комплексные исследования проводились в недостаточном количестве.

В работах В. Ноекстра, Е.М. Gyorgy, Р.К. Gallagher, D.W. Johnson, G. Zydzik проводилась попытка расчета теоретических кривых температурной зависимости начальной магнитной проницаемости по модели Керстена, однако при сопоставлении с экспериментальными данными было получено расхождение более чем на порядок.

Другие систематические данные, посвященные анализу температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости в поликристаллических ферритах, в современной литературе отсутствуют.

Таким образом, анализ литературы позволил выявить противоречие между необходимостью разработки высокочувствительного магнитного метода дефектоскопии изделий из ферритовой керамики, включающего всю возможную совокупность дефектов, и недостаточной проработанностью вопросов применения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости для контроля дефектности ферритовой керамики.

Объектом исследования является литий-титан-цинковая ферритовая керамика.

Предметом исследования является оценка дефектного состояния ферритовой керамики на основе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости.

Цель работы заключается в разработке и апробирование нового неразрушающего метода контроля дефектного состояния ферритовой керамики на основе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости.

Основные задачи исследования:

- проведение анализа современных методов и способов контроля магнитной проницаемости ферритовой керамики;
- математическое моделирование температурной зависимости начальной магнитной проницаемости, устанавливающее чувствительность отдельных подгоночных параметров феноменологического выражения для оценки уровня дефектов феррита;
- разработка методик и приготовление модельных образцов ферритовой керамики с заданной дефектностью;
- разработка высокочувствительного метода контроля, основанного на анализе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости, позволяющего проводить оценку интегральной дефектности ферритовой керамики;
- апробация разработанного метода контроля ферритовой керамики на образцах с различными уровнями дефектности и сравнение предложенного метода с известными методами контроля дефектности.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

1. Получено аналитическое выражение температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и показано, что наиболее чувствительными подгоночными параметрами феноменологического выражения для влияния на форму температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и ее максимум являются размагничивающий фактор и дефектность (параметр β/α).

2. Экспериментально установлено, что дефектность ферритовой керамики характеризуется величиной максимума экспериментальной кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости вблизи точки Кюри.

3. Показано, что диамагнитные добавки Al_2O_3 существенно влияют на форму экспериментальной кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости образцов ферритовой керамики. При этом дефектность характеризует упругие напряжения в ферритовой керамике.

4. Установлены закономерности влияния внешней механической нагрузки на магнитные свойства ферритовой керамики: с увеличением механического напряжения происходит снижение максимума температурной зависимости начальной магнитной проницаемости (до 25 %) и его смещение к точке Кюри. Показано, что такие изменения формы кривой обусловлены ростом размагничивающего фактора и магнитоупругим эффектом. При этом значения магнитной проницаемости при комнатной температуре и точка Кюри существенно не изменяются.

5. Разработан неразрушающий метод контроля, основанный на анализе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости, позволяющий осуществлять контроль уровня интегральной дефектности ферритовой керамики. Согласованные данные рентгенофазового анализа, а также параметров петли магнитного гистерезиса модельных образцов подтверждают высокую чувствительность и эффективность разработанного метода.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные в работе данные позволили оценить высокую эффективность и чувствительность предложенного метода и рекомендовать его использование при контроле немагнитных фаз, а также других дефектов ферритовых изделий. Полученные результаты могут быть использованы в учреждениях и организациях, занимающихся научными исследованиями в области физики твердого тела, а также разработкой СВЧ приборов и ферритовых материалов, такие как Научно-исследовательский институт «Феррит-Домен», группа компаний «Северо-Западная Лаборатория». Результаты диссертационной работы используются в преподавании теоретических курсов и лабораторных работ по дисциплинам «Основы методов неразрушающего контроля» и «Магнитные методы контроля» отделения «Контроль и диагностика» Томского политехнического университета.

Методология и методы исследования: При проведении исследований были использованы теоретические методы исследования, такие как изучение, анализ нормативной, справочной и научной литературы; эмпирические методы исследования – эксперимент, заключающийся в изготовлении и контроле образцов ферритовой керамики; измерение, заключающееся в получении и обработке температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математический анализ взаимосвязи температурной зависимости начальной магнитной проницаемости с дефектностью ферритов.

2. Результаты по влиянию диамагнитной примеси и напряженно-деформированного состояния ферритов на температурную зависимость начальной магнитной проницаемости.

3. Методика математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости ферритовой керамики и интерпретация ее результатов для оценки дефектности исследуемого материала.

4. Неразрушающий высокочувствительный метод контроля дефектности магнитомягких ферритмагнетиков, основанный на анализе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости, позволяющий осуществлять контроль уровня интегральной дефектности.

Личный вклад автора заключается в личном участии на всех этапах работы: от формулировки цели и задач работы, разработки экспериментальных методик, подготовки образцов и проведении экспериментальных исследований, получении, обработке и интерпретации полученных результатов до формулировки выводов, подготовки научных докладов и написания научных статей.

Достоверность результатов работы обеспечивается совокупностью больших объемов экспериментальных данных, полученных на современном исследовательском оборудовании, применением современных численных методов расчета и обработки данных, а так же корреляцией полученных результатов и сделанных выводов с фундаментальными представлениями современной физики твердого тела.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях российского и международного уровней: «Перспективы развития фундаментальных наук», (2014, 2016г., Томск, Россия); «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» (2016, Томск, Россия.); «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее» (2016, 2018г., Томск, Россия); «Инновации в неразрушающем контроле» (2017г., Новосибирск, Россия); «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (2017, 2018г., Москва, Россия); 7th International Conference on Engineering Mathematics and Physics (2018, Prague, Czech Republic); «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (2018г., Москва, Россия).

Публикации: по тематике исследования опубликовано 17 работ, в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 13 статей в международных журналах, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science, из которых 6 статей в журналах 1, 2 квартиля.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 171 наименования, трех приложений, содержит 129 страниц текста, 34 рисунка и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики исследования, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость работы, обозначена структура научно-квалификационной работы.

В первой главе рассмотрены виды ферритов, обоснован выбор предмета исследования. Проведен анализ моделей процессов перемагничивания в ферритах. Представлен анализ отечественной и зарубежной литературы, посвященной методам контроля, позволяющим осуществлять измерения магнитных характеристик ферритов, определены их достоинства и недостатки.

Во второй главе представлены методики проведения экспериментальных исследований, использованные при подготовке настоящей работы. Представлена

методика синтеза литий-титан-цинковой ферритовой керамики с химической формулой $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}Bi_{0.002}O_4$. Приведена методика подготовки образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики в форме тороидов с использованием разборной пресс-формы и ручного гидравлического пресса. Рассмотрена методика измерения петель магнитного гистерезиса, являющаяся традиционным методом контроля магнитных материалов, которая наряду с методом рентгенофазового анализа может быть использована для оценки дефектности исследуемого материала.

Для проведения измерений зависимости начальной магнитной проницаемости от температуры была собрана установка на базе цифрового измерителя L , C , R (рисунок 1) и специальной измерительной ячейки оригинальной конструкции со встроенным нагревателем (рисунок 2). Частота намагничивающего поля составляла 10 кГц. Уровень тест-сигнала 0,05 В.

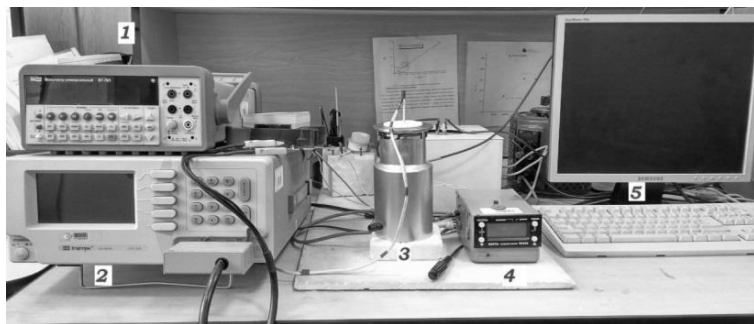


Рисунок 1 – Установка для измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости образцов ферритовой керамики: вольтметр (1), измеритель LCR (2), измерительная ячейка (3), терморегулятор (4), компьютер (5).

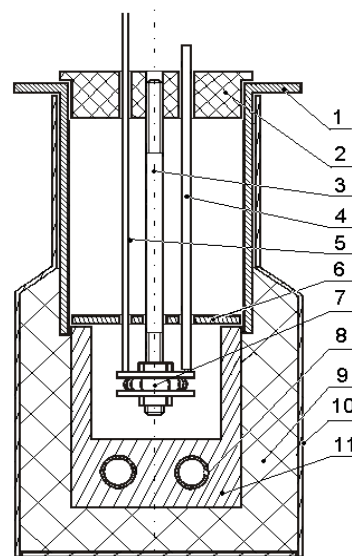


Рисунок 2 – Измерительная ячейка: цилиндр (1), фторопластовая крышка (2), образец (3), термопара (4), отверстие для вывода (5), тепловой экран (6), обмотка образца (7), нагреватель (8), порошок из шамотного кирпича, алюминиевый корпус (10), медный стакан (11).

Разработанная установка позволяет проводить автоматизированные измерения индуктивности и температуры образца с заданной частотой опроса. Данные с измерителя LCR -819 (индуктивность, L) и вольтметра В7-78/1 (температура, T) поступают в виде текстового файла на персональный компьютер с помощью специально написанного модуля программного пакета LabVIEW. Расчет $\mu_i(T)$ и их математическая обработка проводится с использованием пакета Origin 9.

В третьей главе представлены результаты разработки методики математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости литий-титан-цинковой ферритовой керамики.

Установлено, что температурные зависимости начальной магнитной проницаемости μ_i имеют два характерных участка: возрастающий и убывающий (в окрестностях температуры Кюри). Значения начальной магнитной проницаемости μ_i увеличиваются с ростом температуры, что обусловлено опережающим (в сравнении с намагниченностью насыщения) уменьшением энергии кристаллографической анизотропии. С увеличением толщины доменных границ происходит снижение ее чувствительности к локальной дефектности материала из-за понижения энергии кристаллографической анизотропии. Следовательно, возрастающий участок температурной кривой μ_i является структурночувствительным и по его форме можно извлекать информацию о дефектном состоянии феррита. Наличие нескольких нарастающих участков на температурной зависимости начальной магнитной проницаемости μ_i может свидетельствовать о наличии нескольких магнитных фаз.

Убывающий участок температурной кривой начальной магнитной проницаемости μ_i обусловлен разрушением доменной структуры из-за разрыва обменных связей между магнитоактивными катионами с соответствующим уменьшением намагниченности материала. Температура Кюри ферритов существенно зависит от химического состава материала, поэтому наличие химических неоднородностей приводит к уширению убывающего участка температурной кривой. Присутствие нескольких магнитных фаз проявляется в соответствующем количестве спадающих участков. Так как, энергия обменного взаимодействия практически не зависит от структурной дефектности ферритов, то по форме спадающего участка температурной зависимости начальной магнитной проницаемости или намагниченности $M_s(T)$ можно судить о химической гомогенности материала.

В случае разложения функции Бриллюэна в ряд в окрестностях температуры Кюри, получается следующее выражение [4]:

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

Выражение (1) может быть рассмотрено как полином, с помощью которого аппроксимируются экспериментальные температурные зависимости намагниченности насыщения M_s . Если в данном выражении заменить степень $1/2$ обобщенным показателем f , то данный параметр станет показателем структурной и химической чувствительности с экспериментальными значениями от 0.33 до 1.96. Химически гомогенные материалы имеют показатель f равный 0.5. Исходя из этого, получаем следующее выражение для температурной зависимости намагниченности насыщения:

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

Если полученное выражение (2) подставить в выражения (3), (4) и (5), то получится выражение, характеризующее температурную зависимость начальной магнитной проницаемости в качестве явной функции от температуры (6):

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[\frac{M_s T}{M_s(0)} \right]^m, \quad (3)$$

$$\frac{\lambda_s(T)}{\lambda_s(0)} = \left[\frac{M_s T}{M_s(0)} \right]^n, \quad (4)$$

$$\mu_i - 1 = \left[\frac{M_a^b}{K} \right]^c, \quad (5)$$

$$\mu_i(T) - 1 = \left[\frac{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\delta}{\alpha \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\gamma + \beta} \right]^g. \quad (6)$$

В выражении (6) коэффициенты α , β , γ , δ определяются выражениям:

$$\alpha = \frac{K_1(0)}{M_s^r(0)}, \quad (7)$$

$$\beta = \frac{\lambda_s(0)}{M_s^r(0)} \sigma, \quad (8)$$

$$\delta = (r - n)f, \quad (9)$$

$$\gamma = (m - n)f. \quad (10)$$

При положительных значениях γ и δ функция (6) описывает ассиметричную пикообразную кривую, характерную для типичных зависимостей начальной магнитной проницаемости $\mu_i(T)$.

Показатели g и r задаются согласно выбранному механизму перемангничивания. Для модели сферического изгиба 180° доменных стенок, закрепленных на границах зерен и других дефектах структуры $g=2$, $r=2$ (модель Смита и Вейна). При цилиндрическом изгибе доменных стенок (модель Керстена) $g=0.5$, $r=3$. Для поликристаллических ферритов наиболее часто используется модель Смита и Вейна.

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

Поскольку механизмы магнитострикции и кристаллографической анизотропии имеют одинаковую природу, дефекты, которые искажают локальную симметрию внутрикристаллических полей, либо примеси, обладающие отличающейся энергией спин-орбитального взаимодействия, будут являться причиной возникновения коррелированных изменений констант K_1 и λ_s . Изменение данных констант повлечет за собой пропорциональное изменение коэффициентов a и b . В том случае, если средний уровень упругих напряжений σ будет оставаться постоянным, вышеперечисленные причины приведут к пропорциональному изменению параметров α и β ($\beta/\alpha = const$), что повлечет за собой соответствующее изменение формы кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости $\mu_i(T)$. Параметр σ изменится в том случае, если образец подвергнется какой-либо обработке, включающей в себя изменение

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

Для образцов ферритовой керамики немагнитные включения крупных размеров, такие как трещины и поры, могут являться источниками размагничивающих полей N , которые искажают форму температурной кривой начальной магнитной проницаемости $\mu_i(T)$. Поэтому для аппроксимации экспериментальных зависимостей прямое использование формулы (6) не всегда является правомерным. Влияние размагничивающих полей может быть учтено при помощи общего соотношения между магнитной проницаемостью материала μ_i и экспериментально наблюдаемыми значениями μ_i' :

$$\mu_i' = \frac{\mu_i}{1 + N(\mu_i - 1)}, \quad (11)$$

где N – величина размагничивающего фактора.

Путем подстановки выражения (11) в выражение (6), получается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \mu_i' &= \frac{1 + x}{1 + Nx}, \\ x &= \left[\frac{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\delta}{\alpha \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\gamma + \beta} \right]^g. \end{aligned} \quad (12)$$

Данная система уравнений (12) описывает экспериментально измеренный температурный ход $\mu_i'(T)$ и позволяет определять разницу между размагничивающими факторами двух образцов при условии минимального различия магнитного состояния объема зерен.

Для построения математической модели изменения начальной магнитной проницаемости исследуемых образцов в температурном диапазоне, включающем точку Кюри, в зависимости от уровня дефектности β/α , размагничивающего фактора N , а также параметров α , β , δ , γ было использовано феноменологическое выражение (12).

На рисунке 3а представлена расчётная кривая начальной магнитной проницаемости с оптимально подобранными параметрами, проходящая через экспериментальные символы. Здесь же построены кривые с измененными значениями параметров σ . При этом значения других параметров оставались неизменными.

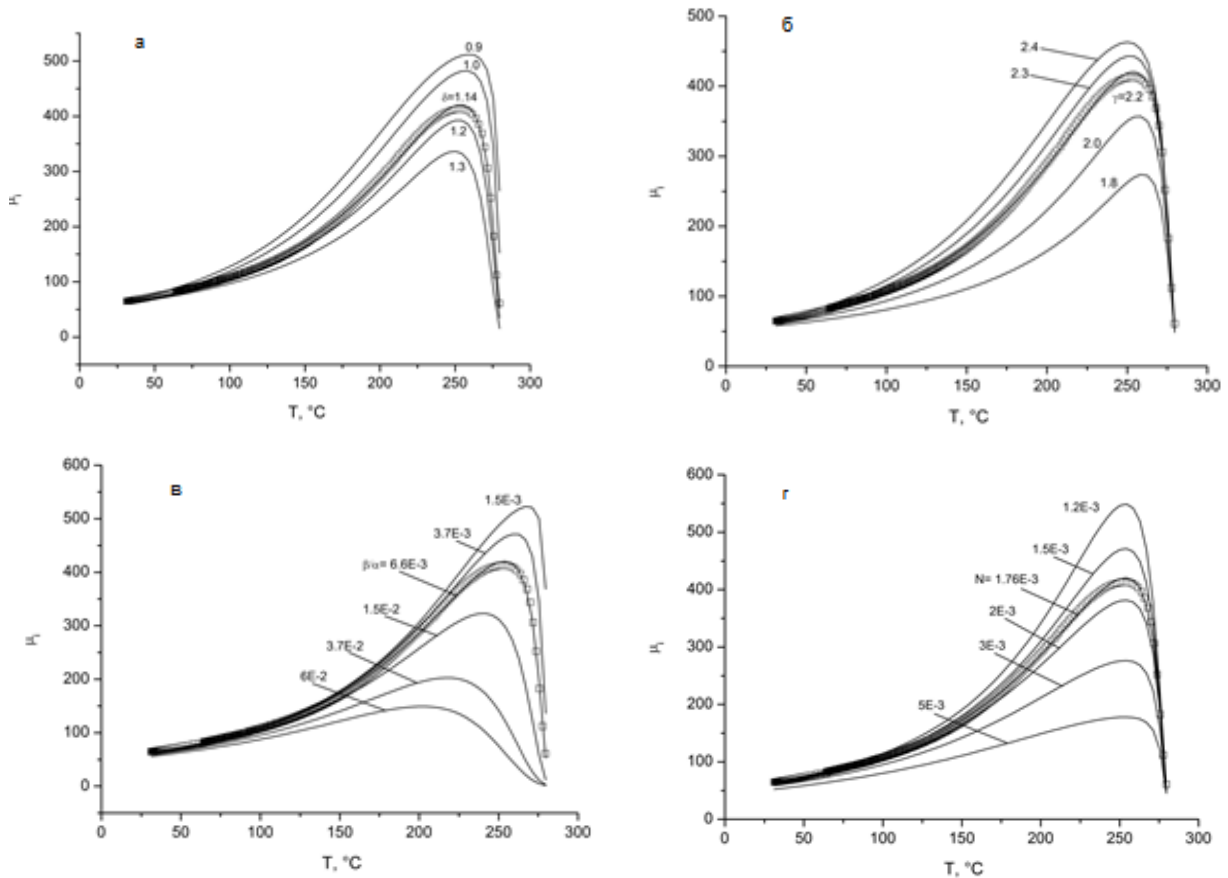


Рисунок 3 – Трансформация температурных зависимостей $\mu_i(T)$ при варьировании параметров уравнения (1): а – параметр δ ; б – параметр γ (параметры α , β , N неизменны); в – параметр β/α ; г – параметр N (параметры δ , γ неизменны)

На рис. 3б представлены кривые с измененными значениями параметра γ . На рисунке 3в представлена трансформация температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости при варьировании уровня дефектности β/α , на рисунке 3г показаны зависимости $\mu_i(T)$ для различных значений размагничивающего фактора N при неизменных параметрах α , β , δ , γ .

Из анализа данного рисунка следует, что с ростом уровня дефектов β/α происходит значительное снижение $\mu_{i,max}$ и рост T_m . При возрастании размагничивающего фактора N происходит монотонное понижение магнитной проницаемости при всех температурах измерения μ_i , причем темп понижения увеличивается по мере роста температуры, что приводит к сглаживанию зависимости $\mu_i(T)$.

С ростом N происходит значительное снижение $\mu_{i,max}$ и небольшое уменьшение T_m .

Из анализа рисунка 3 следует, что наиболее чувствительными параметрами для влияния на форму кривой $\mu_i(T)$ являются размагничивающий фактор N и уровень дефектов β/α . Установлено, что параметр $\mu_{i,max}$ кривой $\mu_i(T)$ является одним из самых структурночувствительных параметров. Данный параметр хорошо чувствителен как к N , β , так и β/α и достаточно чувствителен к другим подгоночным параметрам α , δ , γ .

В четвертой главе представлены результаты апробации неразрушающего метода контроля дефектности магнитомягких ферромагнетиков, основанного на анализе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости. Были проведены исследования влияния режимов спекания на микроструктуру, магнитные свойства и уровень дефектов *LiTiZn* ферритовой керамики разработанным методом.

На рисунке 4 показаны микрофотографии сканирующей электронной микроскопии для образцов ферритов, спеченных в лабораторных условиях при различных температурно-временных режимах.

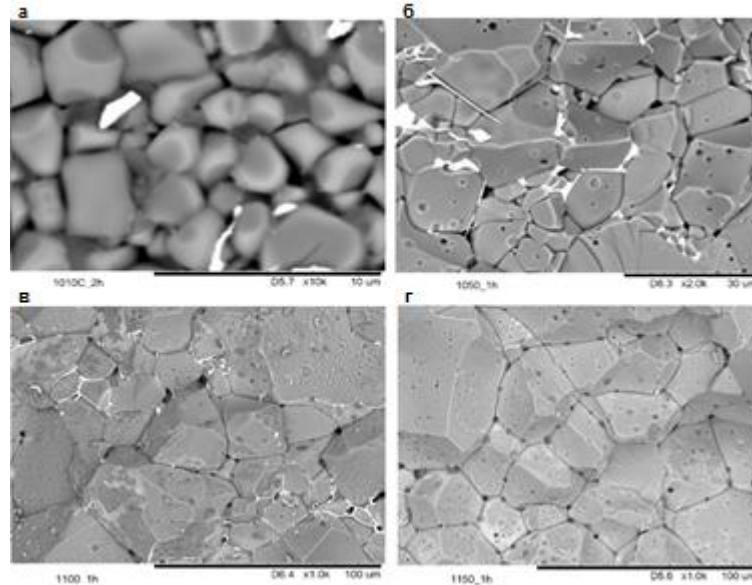


Рисунок 4 – Снимки микроструктуры литий-титан-цинковой ферритовой керамики, спеченные при различных температурно-временных режимах: а – $T_c = 1010$ °C, $t = 2$ часа; б – $T_c = 1050$ °C, $t = 1$ час; в – $T_c = 1100$ °C, $t = 1$ час; г – $T_c = 1150$ °C, $t = 1$ час.

Образцы феррита спеченные при 1050 °C, 1100 °C и 1150 °C (рисунок 4.1 б, с, д) характеризуются большим разбросом размеров зерен, в то время как для образцов спеченных при 1010 °C характерен наименьший разброс по размерам зерен. Согласно литературным данным при большом разбросе по размерам зерен ферритовой керамики ухудшаются ее магнитные и диэлектрические свойства.

На рисунке 5 представлены температурные зависимости начальной магнитной проницаемости $\mu_i(T)$ исследуемых образцов.

Установлено, что для всех образцов феррита наблюдается резкое падение μ_i в районе точки Кюри. Такое поведение предполагает образование однофазной и химически гомогенной структуры феррита. Форма нарастающей кривой $\mu_i(T)$ предполагает наличие одной магнитной фазы для образцов, полученных при температурах спекания 1010 °C, 1050 °C, 1100 °C. Однако, как видно из рисунка 5, для образцов, спеченных при 1150 °C характерно наличие двух магнитных фаз.

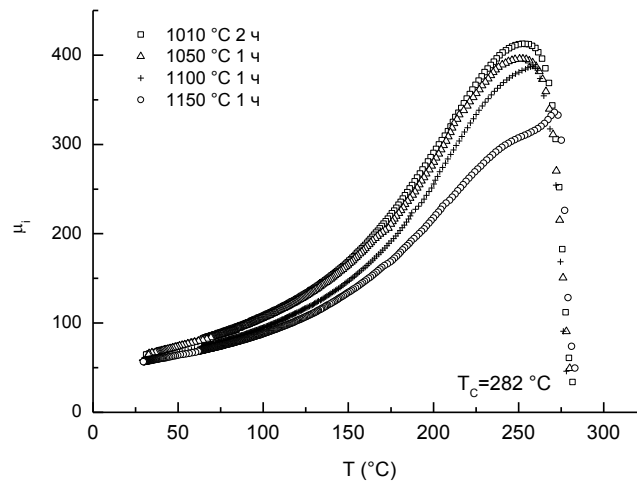


Рисунок 5 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости μ_i для образцов, спеченных при различных режимах.

Для образцов, спеченных при 1010 °C характерен самый высокий максимум зависимости $\mu_i(T)$, а также экспериментальная кривая лежит выше, чем для других образцов во всем диапазоне температур. Таким образом, с увеличением температуры спекания (и соответствующим ростом среднего размера зерна) происходит уменьшение величины μ_i , что подтверждается данными, представленными в Таблице 1.

Таблица 1 – Микроструктура, магнитные и физические характеристики литий-титан-цинковой ферритовой керамики

Режим спекания	Средний размер зерен (мкм)	Плотность (г/см ³)	Пористость (%)	M_s (Гс)	$T_{c,DTG}$ (°C)	T_c (°C)
1010 °C 2ч	2.5	4.375	2.8	32.7	274	282
1050 °C 1ч	5.2	4.345	3.4	34.7	278	282
1100 °C 1ч	18.1	4.354	3.2	33.2	276	281
1150 °C 1ч	20.2	4.296	4.5	36.1	277	282

Представлены результаты исследования модельных образцов литий-титан-цинковой ферритовой керамики, содержащих контролируемое количество межзеренных фазовых включений оксида алюминия. Выбор вида добавки обусловлен ее диамагнитностью, что позволяет проверить возможность контроля указанным методом побочных немагнитных фаз ферритовой керамики. Допирование образцов оксидом алюминия обеспечивало заданный уровень дефектов по отношению к образцам, не содержащим немагнитные добавки.

На рисунках 6 и 7 представлены микроструктура модельных образцов с диамагнитными добавками Al_2O_3 и температурные зависимости начальной магнитной проницаемости исследуемых образцов.

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

Показано, что добавка Al_2O_3 значительно влияет как на форму кривых $\mu_i(T)$ так и на их максимум. Каждая из температурных кривых была математически обработана феноменологическим выражением (12), результаты математической обработки представлены в Таблице 2.

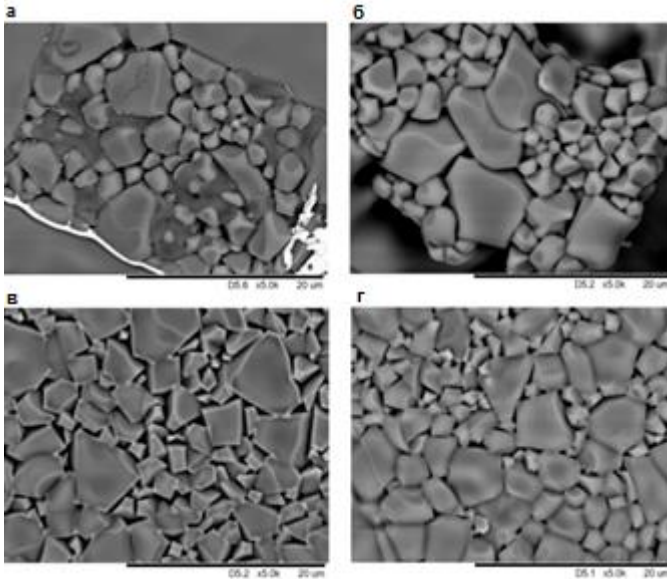


Рисунок 6 – Микрофотографии модельных образцов: без добавок (а); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.% (б); 0.25 вес.% (в) и 0.5 вес.% (г).

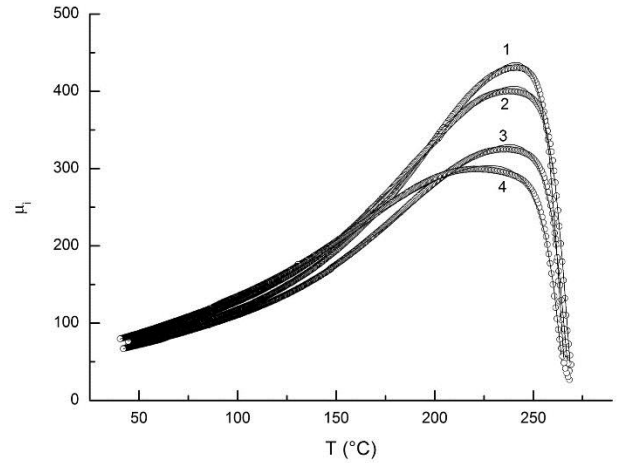


Рисунок 7 – Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости модельных образцов $LiTiZn$ ферритовой керамики: без добавок (1); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.% (2); 0.25 вес.% (3); 0.5 вес.% (4).

Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые.

Из данных таблицы 2 следует, что точка Кюри не зависит от концентрации добавки Al_2O_3 в диапазоне 0–0.5 вес.%. Размагничивающий фактор N вырос почти на 50 %, а параметр β в 5.3 раза.

Таблица 2 – Влияние добавок Al_2O_3 на параметры температурной зависимости начальной магнитной проницаемости.

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

Установлено, что по мере увеличения концентрации добавки Al_2O_3 уровень дефектов β/α возрастает почти в 6 раз. Из анализа данных таблицы 2 следует, что самым чувствительным параметром феноменологического выражения по отношению к диамагнитным добавкам является отношение β/α . Следовательно, в результате математической обработки экспериментальных кривых было подтверждено, что отношение β/α является наиболее чувствительной характеристикой уровня дефектов.

Для сравнения предложенного метода с традиционными магнитными методами контроля качества ферритов были проведены исследования петель магнитного гистерезиса.

На рисунке 8 представлены результаты исследования влияния диамагнитных включений на форму и параметры петли магнитного гистерезиса.

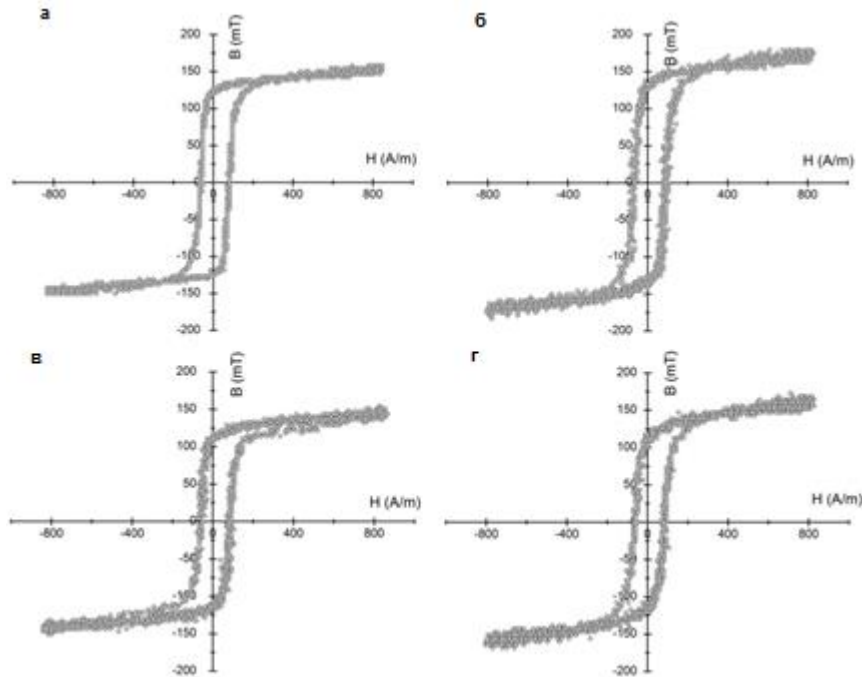


Рисунок 8 – Петли магнитного гистерезиса для модельных образцов: без добавок (а); с добавками Al_2O_3 0.1 вес.% (б); 0.25 вес.% (в) и 0.5 вес.% (г).

Установлено, что введение добавок Al_2O_3 влияет на величины остаточной индукции B_s , максимальной индукции B_r и коэрцитивной силы H_c (Таблица 3)

Таблица 3 – Параметры петли гистерезиса модельных образцов ферритовой керамики

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

Показано, что по мере увеличения концентрации добавок Al_2O_3 значения параметров B_s монотонно убывают, а H_c растут. Такое поведение обусловлено возникновением размагничивающих полей, а также увеличением доли объема феррита, подвергнутой действию полей упругих напряжений. Последнее следует, из близкого к линейному виду концентрационной зависимости для коэрцитивной силы H_c , которая согласно формуле Нееля прямо пропорциональна доле объема образца, на которую распространяются внутренние напряжения. Данный объем будет пропорционален концентрации введенных включений. Согласно модели включений Керстена коэрцитивная сила также пропорциональна относительному объему включений. Таким образом, изменение параметров петли гистерезиса позволяет контролировать наличие в исследуемом образце ферритовой керамики немагнитных включений. Однако по сравнению с уровнем дефектов β/α такие изменения выражены намного слабее.

С целью сопоставления изменения уровня дефектов β/α в модельных образцах с прямыми рентгенографическими измерениями микродеформаций были выполнены исследования физического уширения дифракционных отражений (рефлексов) от плоскостей (400), δ .

По данным рентгенофазового анализа установлено, что при увеличении концентрации добавки Al_2O_3 вплоть до 0.5 % наблюдается рост истинного физического уширения рефлекса δ (400) на 38 %. (Таблица 4).

Таблица 4 – Истинное физическое уширение δ для рефлекса (400)

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

Сравнение данных по увеличению уровня дефектов с ростом концентрации добавки Al_2O_3 (Таблица 2) и истинного физического уширения δ (Таблица 4) показало, что чувствительность метода определения уровня дефектов по анализу температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости μ_i по отношению к фазовым включениям значительно превышает чувствительность типовых рентгеновских методов.

Для выявления корреляции между упругими напряжениями и значениями уровня дефектов β/α в модельных образцах была построена зависимость между шириной рефлекса (400) и уровнем дефектов β/α (рисунок 9).

В соответствии с полученными данными прослеживается линейная корреляция между указанными параметрами, что доказывает правомерность интерпретации уровня дефектов β/α как характеристики упругого состояния исследуемых ферритов. Введение диамагнитных добавок Al_2O_3 обуславливает увеличение упругих напряжений в литий-титан-цинковой ферритовой керамике.

Упругие напряжения материала, в свою очередь, пропорциональны уровню дефектов.

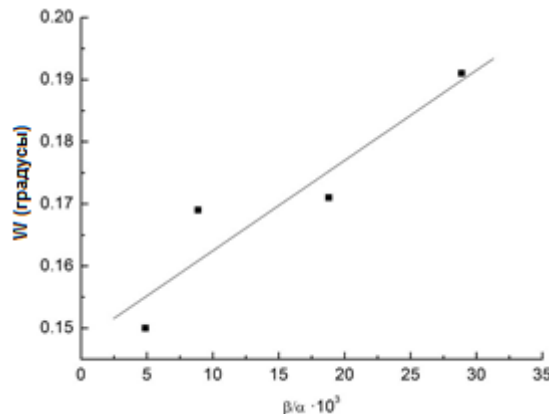


Рисунок 9 – Зависимость ширины рефлекса (400) от уровня дефектов β/α модельных образцов. Сплошная линия – аппроксимационная прямая.

Для проверки предположения о том, что механическая нагрузка на образцы магнитомягкой литий-титан-цинковой ферритовой керамики вызывает закономерное усиление напряженно-деформированного состояния и упругие напряжения в материале, которые обеспечат усиление размагничивающих полей, препятствующих движению доменной стенки и повышение уровня дефектов ферритовой керамики, были проведены соответствующие исследования с применением разрабатываемого в работе метода.

Для создания механического напряжения был изготовлен тороид из немагнитной стали с внутренним диаметром 21 мм. Исследуемый образец феррита помещался внутри тороида и зажимался четырьмя крепежными М3 из слабомагнитной стали (Рисунок 10).

Для измерения уровня механических напряжений в Ньютонах, создаваемого при закручивании одного из винтов М3 вручную, был собран специальный динамометрический стенд. Схема эксперимента представлена на рисунке 11.



Рисунок 10 – Образец $LiTiZn$ ферритовой керамики зажатый винтами М3 внутри стального тороида

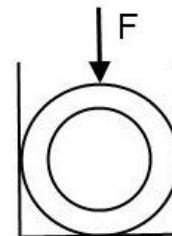


Рисунок 11 – Схема стенда по измерению усилия механического напряжения

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

Измерение силы F проводили с использованием цифрового пьезокерамического динамометра KISTLER (Switzerland). Для создания механического напряжения на образец ферритовой керамики использовался стандартный микрометр с шагом резьбы 0.5 мм, таким же, как и у винта М3. Таким образом, микрометр и винт М3 имели одинаковые перемещения по оси при повороте на один и тот же угол. Показания силы F регистрировались динамометром после последовательной нагрузки микрометром через 0.01 мм хода резьбы. В результате, сразу после измерения $F=192.5$ Н (при закручивании на ход резьбы винта 0.14 мм соответствующим углом поворота 100°) наступило разрушение образца $LiTiZn$ ферритовой керамики. В результате была получена градуировочная линия (Рисунок 12) для перевода механической нагрузки создаваемой винтом М3 при закручивании на углы поворота: 23, 45, 68, 90° . Соответствующие уровни механического напряжения: 43, 83, 125, 165 Н.

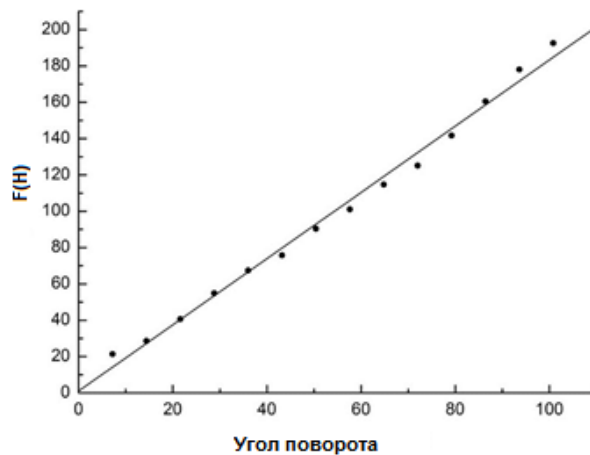


Рисунок 12 – Градуировочная зависимость измеренной силы F в зависимости от угла поворота

Для оценки изменений структурного состояния исследуемых образцов были проведен расчет истинного физического уширения δ рефлексов $[400]$ и $[800]$. Полученные в ходе расчета данные показали, что с ростом механической нагрузки параметр δ не увеличивался.

Для оценки влияния механического напряжения на магнитные свойства феррита были измерены петли гистерезиса с использованием осциллографического метода (Рисунок 13, таблица 5).

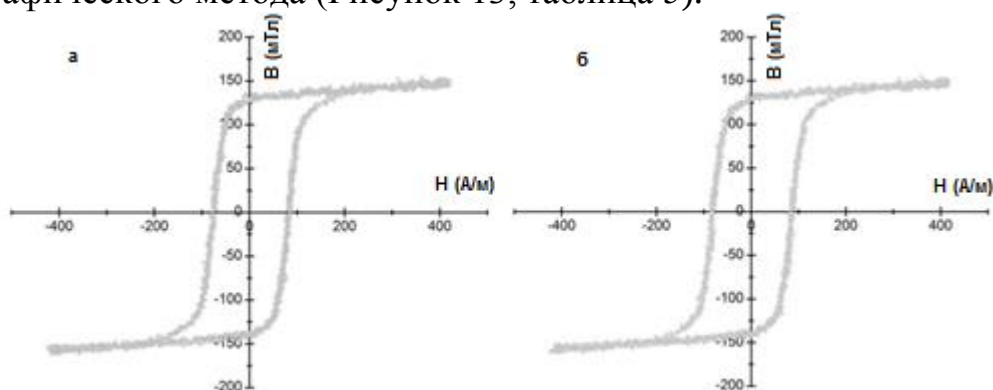


Рисунок 13 – Петли магнитного гистерезиса $LiTiZn$ ферритовых образцов без механической нагрузки (а); с максимальной механической нагрузкой (б)

Таблица 5 – Параметры петли магнитного гистерезиса *LiTiZn* ферритовых образцов

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

Согласно полученным данным установлено, что рост уровня механического напряжения до максимально возможного для *LiTiZn* ферритовой керамики приводит к росту коэрцитивной силы на 10 %. Другие параметры петли гистерезиса оказались нечувствительны к изменению уровня механического напряжения.

Установлено влияние механического напряжения на форму экспериментальной температурной зависимости μ_i (рисунок 14, таблица 6).

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

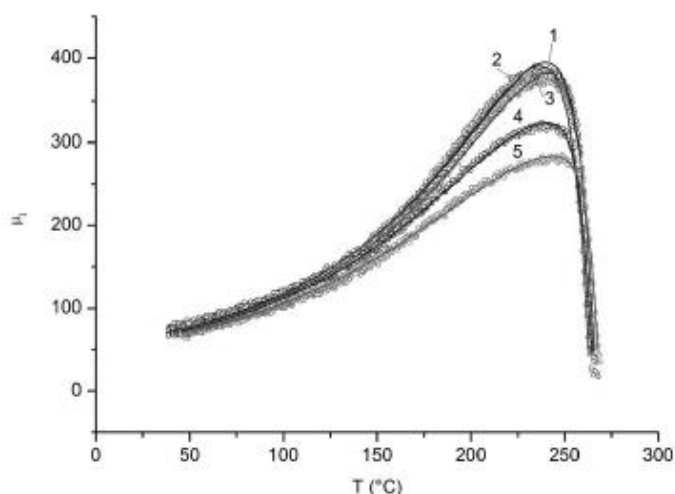


Рисунок 14 – Температурные зависимости *LiTiZn* ферритовых образцов при различных уровнях механической нагрузки: без механической нагрузки (1); с механической нагрузкой 43 Н (2); с нагрузкой 83 Н (3); с нагрузкой 125 Н (4); с максимальной нагрузкой 165 Н (5). Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные.

Таблица 6 – Влияние механической нагрузки на подгоночные параметры феноменологического выражения и параметры кривой $\mu_i(T)$

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

Установлено, что с ростом механической нагрузки происходит падение параметра β в 10 раз, а также μ_{max} примерно на 25 %. При этом размагничивающий фактор N возрастает, а максимум зависимости $\mu_i(T)$ смещается вправо, к T_c . Такое изменение формы экспериментальных кривых $\mu_i(T)$, обуславливлено эффектом магнитострикции. Таким образом, было установлено, что уровень механических напряжений оказывает существенное влияние на магнитные свойства $LiTiZn$ ферритовой керамики.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

В приложениях А-В представлены копии акта о внедрении результатов научных исследований и актов проведенных испытаний экспериментальных образцов ферритовой керамики.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований были получены следующие результаты:

1. Предложен способ измерения и методика математической обработки температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости литий-титан-цинковой ферритовой керамики. Получено аналитическое выражение температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и показано, что наиболее чувствительными подгоночными параметрами феноменологического выражения для влияния на форму температурной зависимости начальной магнитной проницаемости и ее максимум являются размагничивающий фактор и дефектность (параметр β/α).

2. Экспериментально установлено, что дефектность ферритовой керамики характеризуется величиной максимума экспериментальной кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости вблизи точки Кюри.

3. Проведены теоретические и экспериментальные исследования влияния температурно-временных режимов спекания, диамагнитных добавок и механических нагрузок на физические и магнитные характеристики, а также уровень дефектности литий-титан-цинковой ферритовой керамики. Показано, что диамагнитные добавки Al_2O_3 существенно влияют на форму экспериментальной кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости образцов ферритовой керамики. При этом дефектность характеризует упругие напряжения в ферритовой керамике.

4. Установлены закономерности влияния внешней механической нагрузки на магнитные свойства ферритовой керамики: с увеличением механического стресса происходит снижение максимума температурной зависимости начальной магнитной проницаемости (до 25 %) и его смещение к точке Кюри. Показано, что такие изменения формы кривой обусловлены ростом размагничивающего фактора и магнитоупругим эффектом. При этом значения магнитной проницаемости при комнатной температуре и точка Кюри существенно не изменяются.

5. Разработан неразрушающий метод контроля, основанный на анализе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости, позволяющий осуществлять контроль уровня интегральной дефектности

ферритовой керамики. Проведено сравнение разработанного метода с традиционными методами измерения магнитных характеристик. Согласованные данные рентгенофазового анализа, а также параметров петли магнитного гистерезиса модельных образцов подтверждают высокую чувствительность и эффективность разработанного метода.

6. Основные результаты исследований отражены в 17 публикациях в ведущих научных журналах и изданиях, из них 6 статей в журналах 1-2 квартиля, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в рецензируемых изданиях из списка ВАК.

7. Результаты диссертационных исследований использованы в учебной и научной деятельности ФГАОУ ВО НИ ТПУ.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Публикации в высокорейтинговых журналах 1-2 квартиля

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

2. **Petrova, A.B.** Influence of Al₂O₃ addition on microstructure, defects level and magnetic properties of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.P. Surzhikov // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – Iss. 17. – P. 20749 – 20754.

3. **Petrova, A.B.** Effect of sintering regimes on the microstructure and magnetic properties of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.P. Surzhikov, A.N. Sokolovskiy // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – Iss. 2. – P. 2719 – 2724.

4. **Petrova, A.B.** Effect of fast cooling on defects level, microstructure and magnetic properties of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.N. Sokolovskiy, A.P. Surzhikov // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 227. – P. 219 – 223.

5. **Petrova, A.B.** Effect of ball milling on defects level, Curie point and microstructure of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, A.B. Petrova, A.P. Surzhikov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – Vol. 138. Is. 3. – P. 2197 – 2203.

6. **Petrova, A.B.** Effect of compressive mechanical stress on the magnetic properties of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.P. Surzhikov // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. Is. 10. – P. 15521 – 15526.

Публикации в научных изданиях, индексируемых в WoS и Scopus

7. **Petrova, A.B.** Sintering of zirconia ceramics using microwave and spark heating techniques / A.S. Ivashutenko, T.S. Frangulyan, S.A. Ghyngazov, A.B. Petrova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110. – Article number 012105. – P. 1 – 4.

8. **Petrova, A.B.** Diffusion mass transfer in ionic materials under intense electron irradiation / I.G. Bochkarev, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, A.B. Petrova,

A.V. Chernyavskii // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 168. – Article number 012104. – P. 1 – 5 p.

9. **Petrova, A.B.** Coefficients of aluminum diffusion into zirconium dioxide determined by the method of secondary-ion mass spectrometry / S.A. Ghyngazov, A.V. Chernyavskii, A.B. Petrova // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60. – Iss. 5. – P. 812 – 816.

10. **Petrova, A.B.** The study of initial permeability temperature dependences for LiTiZn ferrite ceramics / A.B. Petrova, A.L. Astafyev, A.V. Ershov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 289. – Article number 012042. – P. 1 – 6 p.

11. **Petrova, A.B.** Effect of mechanical load on defects level in soft ferrite ceramics / A.B. Petrova, A.V. Malyshev, A.P. Surzhikov // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 186. – Article number 02010. – P. 1 – 4 p

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

12. **Петрова, А.Б.** Коэффициенты диффузии алюминия в диоксиде циркония, определенные методом вторично-ионной масс-спектрометрии / С.А. Гынгазов, А.В. Чернявский, А.Б. Петрова // Известия вузов. Физика: научный журнал. – 2017. – Т. 60. – № 5. – С. 61 – 64.

13. **Петрова, А.Б.** Влияние технологических режимов формирования микроструктуры литий-титановых ферритов из порошков на их электропроводность / М.В. Ведяшкин, А.П. Суржилов, А.В. Малышев, А.Б. Петрова, Е.А. Васендина // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2018. – №4. – С. 36 – 40.

Публикации в других научно-технических изданиях

14. **Петрова, А.Б.** Метод вторично-ионной масс-спектрометрии для контроля диффузионных характеристик алюминия в циркониевой керамике / А.Б. Петрова, А.В. Чернявский // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16. – №3. – С. 38 – 40.

15. **Петрова, А.Б.** Распределение имплантированных ионов в поверхностных слоях ионных диэлектриков / А.А. Перминов, А.Б. Петрова, А.В. Чернявский // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16. – №2. – С. 160 – 162.

16. **Петрова, А.Б.** Исследование магнитной проницаемости ферритовой керамики мостовым методом / Хуншуай Сунь, А.Б. Петрова, А.В. Малышев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. – №2. – С. 38 – 40.

17. **Петрова, А.Б.** Исследование влияния давления прессования на дефектное состояние ферритовой керамики / А.Б. Петрова, Э.А. Бадиев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 388 – 391.