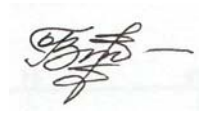


на правах рукописи



Гальцева Ольга Валерьевна

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ
В ПУЧКЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск –2009

Работа выполнена в Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Суржиков Анатолий Петрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Плетнев Петр Михайлович

доктор технических наук, профессор
Козик Владимир Васильевич

Ведущая организация: Московский государственный институт
радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет)

Защита состоится « » 20__ г. в __ часов **на заседании** Совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.08 при Томском
политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « » 2009 г.

Ученый секретарь

Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций

к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Приоритетным направлением современной неорганической химии и керамического материаловедения является разработка новых и усовершенствование уже известных методов синтеза, обеспечивающих формирование материалов с заданными свойствами. Известно, что твердофазные взаимодействия в подавляющем большинстве случаев лимитируются диффузией. Именно поэтому основные усилия синтетиков в настоящее время направлены на разработку таких методов получения неорганических веществ и материалов, которые позволили бы в значительной степени снять или уменьшить диффузионные затруднения, сопутствующие протеканию твердофазных взаимодействий. Обычно это осуществляется за счет достижения высокой степени гомогенизации компонентов в исходных реакционных смесях. К таким методам, которые принято называть методами химической гомогенизации, можно отнести соосаждение солей или гидроксидов, распылительную сушку, криохимическую кристаллизацию и т.п.

Другой подход к решению данной задачи заключается в использовании специфических методов воздействия на твердофазные системы, позволяющих проводить активацию реагентов непосредственно в ходе осуществления синтеза. Это механохимическая, микроволновая и ультразвуковая обработки. Однако все эти методы имеют ряд недостатков, главными из которых являются сложность в техническом исполнении, а также неизбежные химические загрязнения.

В последние годы в качестве методов, позволяющих эффективно воздействовать на структурное состояние и свойства широкого класса материалов, все большую значимость приобретают методы радиационных воздействий.

Суть этих методов заключается в нагреве обрабатываемых материалов интенсивными пучками высокоэнергетических электронов без привлечения сторонних источников теплоты. Исследования, выполненные к настоящему времени, показали, что в условиях РТ воздействий интенсифицируется целый ряд твердофазных реакций, таких как синтез и спекание некоторых сложнооксидных соединений, портландцементных клинкеров, вскрытие и обогащение минерального сырья.

Однако все эти исследования носят разрозненный характер и явно недостаточны для понимания механизмов радиационной активации твердофазных реакций, что, в свою очередь, существенно осложняет разработку РТ технологии синтеза материалов.

Для развития перспективного направления РТ обработки материалов, в настоящей работе выполнены исследования радиационно-термического синтеза литиевых ферритов, являющихся основой большой группы термостабильных СВЧ ферритов с прямоугольной гистерезисной характеристикой, а также перспективным материалом катодов литиевых батарей.

Работа выполнялась по программе научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета по госбюджетной теме "Исследование твердофазовых процессов в поликристаллических неметаллических структурах при воздействии концентрированных потоков энергии" и по проекту *РФФИ* № 05-08-01223 "Твердофазовый синтез литиевых ферритов в условиях нагрева пучком ускоренных электронов".

Объект исследования – компактированные механические смеси для синтеза литиевых ферритов.

Предмет исследования – процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств литиевых ферритов.

Цель работы заключается в разработке технологической схемы радиационно-термического синтеза литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов.

Для достижения цели в работе были поставлены и решались следующие задачи:

- разработка технологического режима и условий обжига реакционных смесей в пучке ускоренных электронов;
- исследование фазовых преобразований в реакционных смесях, обжигаемых в условиях мощного высокоэнергетического электронного облучения;
- установление характера влияния *РТ* воздействий на основные кинетические закономерности и на механизм протекания твердофазных реакций синтеза литиевых ферритов;
- разработка методологии *ТГ/ДСК* измерений (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии) применительно к исследованиям *РТ* синтеза литиевых ферритов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Установлено, что разогрев реакционных смесей $Li_2O-Fe_2O_3$ и $LiFeO_2-Fe_2O_3$ пучком ускоренных электронов интенсифицирует процессы синтеза литиевых ферритов в сравнении с термическим способом ферритизации. Последовательность фазовых превращений не зависит от вида нагрева.
- Установлено, что скорость твердофазных реакций в поле электронного облучения наиболее существенно возрастает на начальных стадиях образования ферритовых фаз при температурах 600-700⁰С. Радиационные воздействия не оказывают влияния на механизм фазообразования в синтезируемых ферритах.
- Установлено, что эффект интенсификации синтеза пентаферрита лития в пучке ускоренных электронов обусловлен снижением эффективной энергии активации процессов образования ферритов с 133 кДж/моль до 104 кДж/моль.

• Показано, что для радиационно-термической технологии достаточной является температура синтеза $(600-700)^{\circ}\text{C}$, скорость разогрева $400^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и длительность изотермической выдержки ~ 100 мин. При этом исключается необходимость в операциях повторного помола и повторной ферритизации.

Практическая значимость.

Разработаны условия PT синтеза порошков литиевых ферритов при пониженных температурах, предложена технологическая схема их получения без повторных помолов и ферритизирующих обжигов.

Предложена методология применения термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования PT синтеза литиевых ферритов.

Установленные зависимости параметров кривых $TG/ДСК$ от степени компактирования анализируемых проб и скорости их нагрева существенно повышают возможности и достоверность применения методики в научных и технологических разработках.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: *Международных конференциях*: «Chaos and Structures in Nonlinear Systems. Theory and Experiment» (г. Астана, 2006 г.); «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (г. Томск, 2006 г., 2008 г.); «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2006 г., 2007 г.); «Ядерная и радиационная физика» (г. Алматы, 2007 г.); «Физика и физическое образование: достижения и перспективы развития» (г. Бишкек, 2008 г.); *Международных совещаниях*: «Радиационная физика твердого тела» (г. Москва, 2006 г., 2007 г., 2008 г., 2009 г.); *Всероссийских школах – семинарах*: «Новые материалы. Создание, структура, свойства» (г. Томск, 2006); *Международных летних школах*: по радиационной физике, новым материалам и информационным технологиям (г. Бишкек, 2008 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 работ (7 статей в журналах, 14 тезисов докладов и публикаций в сборниках трудов конференций).

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 159 страницах и состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка используемой литературы из 155 наименований. Диссертация содержит 58 рисунков и 12 таблиц.

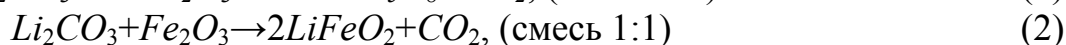
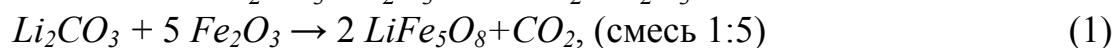
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, представлены цель работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературных данных по физическим свойствам ферритов и технологии их изготовления. Представлены данные о теоретическом описании твердофазных взаимодействий. Рассмотрены основные методы синтеза ферритов, в том числе методы синтеза ферритов литиевой системы. Определены недостатки традиционной технологии синтеза сложнооксидных материалов, и описаны методы борьбы с этими недостатками. Рассмотрены технологические возможности использования мощных потоков ионизирующей радиации. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дана характеристика исходных материалов, и представлено описание основных измерительных методик.

Предметом исследования являлись твердофазные реакции синтеза литиевых ферритов в смесях $Li_2CO_3-Fe_2O_3$ и $LiFeO_2-Fe_2O_3$:



Образцы компактировались односторонним холодным прессованием в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Давление прессования варьировалось в пределах 0...300 МПа.

Ферритизирующий обжиг образцов осуществлялся в термическом (T) и PT режимах на воздухе в диапазоне температур $(500-900)^\circ C$. Длительности неизотермических стадий обжига (нагрев и охлаждение) составляли ~ 3 мин. Термический обжиг образцов осуществлялся в печи сопротивления. PT обжиг образцов проводился на импульсном ускорителе электронов ИЛУ-6 в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия электронов равнялась 2.4 МэВ, ток пучка в импульсе - 400 мА, длительность импульса - 500 мкс, частота следования импульсов - $7 \div 15$ Гц. Средняя мощность облучения в режиме изотермического обжига ~ 3 кГр/с. В пределах действия одного импульса мощность дозы составляла 800 кГр/с.

Облучение проводилось в ячейке из легковесного шамота, показанной на рисунке 1. Определение фазового состава и параметров кристаллической решетки исследуемых образцов проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 на $Fe\ k_\alpha$ -излучении и на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) на $Cu\ k_\alpha$ -излучении. Термический анализ проводился с использованием анализатора STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Этот прибор позволяет проводить анализ изменения массы и калориметрические измерения в едином эксперименте для одного и того же образца.

Калориметрические измерения осуществлялись в воздушной атмосфере в процессе линейного нагрева в диапазоне скоростей $V_{нагр} = (5-50)^\circ C/мин$. Чувствительность термовесов составляла 0.1 мкг, разрешение ДСК - 1 мкВт. В качестве эталона использовался корунд.

Намагниченность насыщения измерялась в импульсном магнитном поле с амплитудой 5 кЭ на магнитометре $H-04$ оригинальной конструкции.

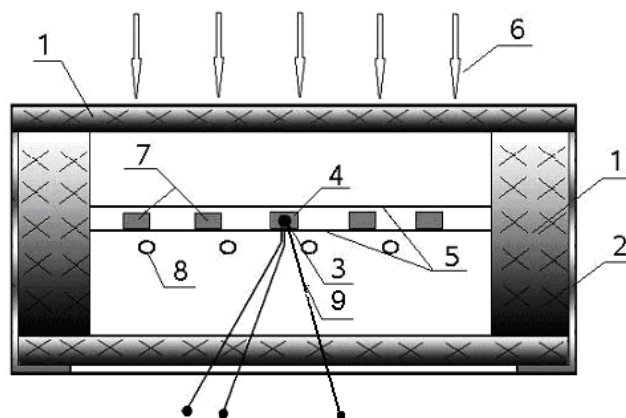


Рис. 1. Структурная схема ячейки для радиационно-термического обжига реакционных смесей: 1 – крышка ячейки из шамота, прозрачная для электронного пучка; 2 – корпус ячейки из нержавеющей стали; 3 – спай термопары; 4 – контрольный образец; 5 – тепловые экраны из шамота; 6 – электронный пучок; 7 – таблетизированные образцы; 8 – опоры из керамических трубок для тепловых экранов; 9 – заземлитель измерительного спая термопары

В третьей главе представлены результаты исследования взаимодействий в смесях $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{LiFeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ при неизотермическом разогреве. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и ТГ/ДСК осуществлен входной контроль используемых в работе реактивов.

В режиме линейного нагрева реакционной смеси с молярным соотношением реагентов 1:5 (далее смесь 1:5) разложение карбоната лития осуществляется в две стадии, отличающиеся между собой скоростями потери массы и энтальпиями процесса (рис. 2а). Первая стадия $\sim (500\text{--}700)^\circ\text{C}$ характеризуется относительно небольшой скоростью потери массы и широким эндотермическим пиком ДСК. Вторая стадия разложения карбоната лития $\sim (700\text{--}740)^\circ\text{C}$ реализуется в окрестностях температуры плавления карбоната лития ($\sim 730^\circ\text{C}$). Для нее характерна высокая скорость потери массы и хорошо выраженный острый пик ДСК при этой же температуре.

На этой стадии реализуется диффузионное взаимодействие между расплавом карбоната лития и твердой фазой оксида железа. Стимулируемое капиллярными силами растекание пленки расплава приводит к покрытию значительно большего массива частиц оксида железа, вследствие чего скорость реакции возрастает за счет увеличения фронта реакции.

При отсутствии в пробе карбоната лития весовые изменения отсутствуют (рис. 2б). Но если приложить магнитное поле, то при температуре Кюри T_c пентаферрита лития наблюдается скачок на кривой ТГ (рис. 2в).

Положение скачка определяется по кривой ДТГ. Значение $T_c = 632^\circ\text{C}$ согласуется с литературными данными. Сама же величина скачка пропорцио-

нальна содержанию магнитной фазы и может быть использована для оценки количества пентаферрита лития в исследуемой смеси.

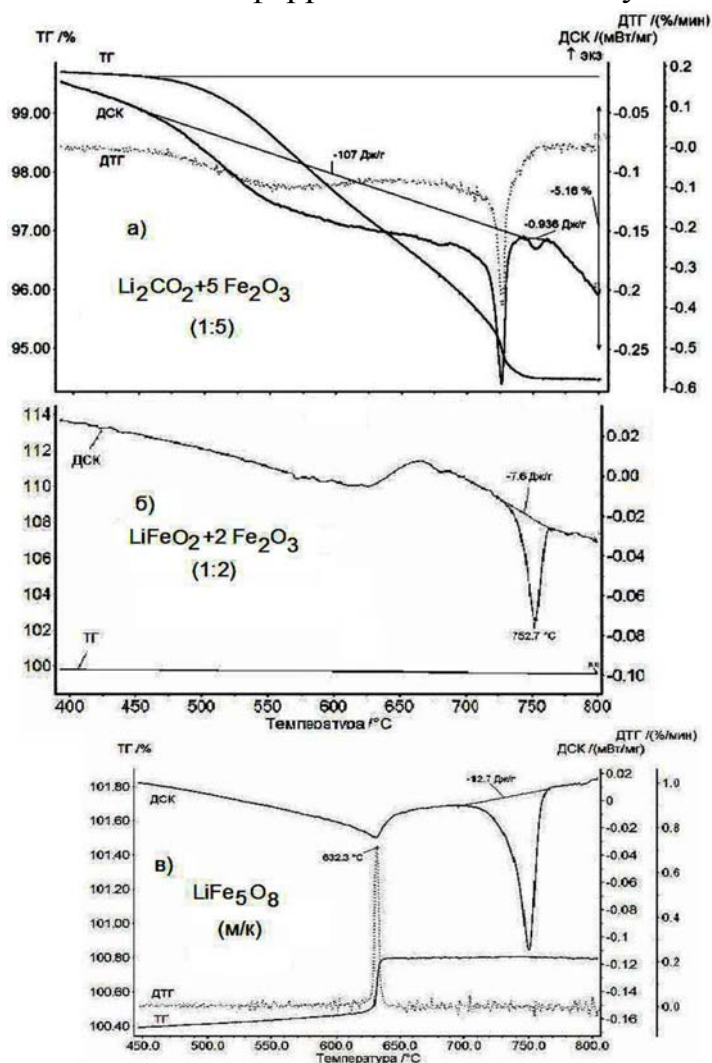


Рис. 2. Кривые TG , DTG и DSC , полученные при нагреве реакционных смесей 1:5 ($\rho=0,95 \text{ г/см}^3$) (а), 1:2 (б) и нагреве монокристалла $LiFe_5O_8$ в слабом ($H \sim 5 \text{ Э}$) магнитном поле (в). $V_{\text{нагр}} = 5^\circ\text{C/мин}$

приводит к существенному увеличению скорости реакции на первой стадии разложения карбоната лития и соответствующему ее снижению на второй стадии. Наиболее радикальные изменения параметров кривых TG/DSC происходят при переходе от насыпных плотностей к компактированным смесям.

Применяя программу «Peak Separation», разработанную фирмой *Netzsch* для разделения сложных пиков на составляющие, широкий пик DSC был разложен на элементарные составляющие $S_1(\sim 550^\circ\text{C})$, $S_2(\sim 612^\circ\text{C})$ и $S_3(\sim 690^\circ\text{C})$ (рис. 3).

Для определения фазового состава по достижении температуры максимума каждой составляющей был выполнен фракционный обжиг смеси, компактированной под давлением 33 МПа . Партия образцов помещалась в печь накаливания и нагревалась со скоростью 5°C/мин .

При наличии в пробе пентаферрита лития на кривых DSC присутствует эндотермический пик при 755°C полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в пентаферрите лития (переход из упорядоченного состояния октаэдрических катионов в неупорядоченное).

При отсутствии маскирующих пиков, обусловленных разложением карбоната лития, наблюдается пик магнитокалорического эффекта при температуре Кюри (рис. 2б и 2в).

Площадь пика $S_{\alpha-\beta}$ при 755°C (т.е. энтальпия перехода $\alpha \rightarrow \beta$) использовалась нами в качестве количественной меры содержания пентаферрита лития в реакционной смеси.

Выполненные исследования показали, что компактирование

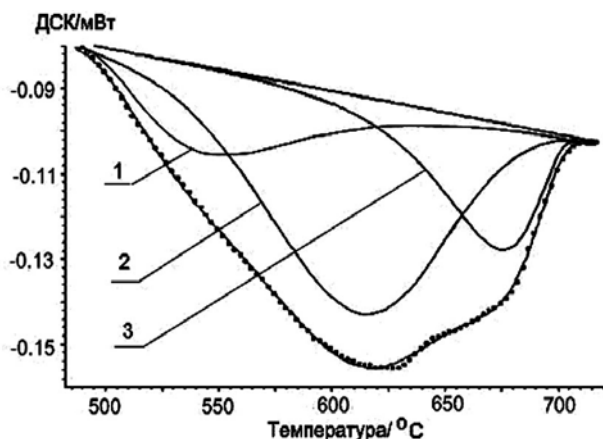


Рис. 3. Зависимость ДСК для смеси 1:5, компактированной при $P = 33 \text{ МПа}$. 1-3 - разложение зависимости на элементарные составляющие при $V_{\text{нагр}} = 5^\circ \text{C/мин}$

По достижении заданной температуры образец быстро извлекался из печи и помещался на корундовую подложку, находящуюся при комнатной температуре.

По достижении следующей, более высокой температуры максимума, извлекался следующий образец и т.д. Результаты РФА приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрации синтезированных фаз на разных этапах фракционного обжига смеси 1:5, компактированной при $P = 33 \text{ МПа}$, $V_{\text{нагр}} = 5^\circ \text{C/мин}$

$T, ^\circ \text{C}$	550	620	690	740
$C, \text{ масс.}\%$				
LiFeO_2	2.7	9.2	10.6	7.4
LiFe_5O_8	0.5	3.7	35.8	56.4

Из этих данных видно, что на ранних стадиях неизотермического обжига вплоть до температуры 620°C доминирует образование ортоферрита лития. Поэтому энтальпию на этом этапе следует связать с энтальпией образования ортоферрита лития. В свою очередь преимущественное образование высоколитиевой ортоферритовой фазы свидетельствует о существенном преобладании диффузионных потоков катионов железа в частицы карбоната лития на начальных стадиях обжига реакционной смеси 1:5.

При исследовании вопроса о влиянии скорости нагрева на форму кривых ДСК было установлено, что с увеличением скорости нагрева поглощение теплоты в области широкого эндотермического пика ДСК снижается, но возрастает в пике ДСК при 730°C . Это происходит из-за уменьшения общей длительности реакции разложения карбоната лития на первой стадии. Соответственно возрастает количество непрореагировавшего карбоната лития, который затем разлагается при температуре плавления. Так же понижается и энтальпия перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в LiFe_5O_8 . При $V_{\text{нагр}} = 50^\circ \text{C/мин}$ $S_{\alpha-\beta} = 0,9 \text{ Дж/г}$. Это значение можно принять в качестве предельной погрешности в определении $S_{\alpha-\beta}$, вносимой самим процессом измерения.

В четвертой главе представлены результаты исследования радиационно-термического синтеза пентаферрита лития из реакционной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (смесь 1:5). Образцы компактировались под давлением 200 МПа . Решались задачи по доказательству эффекта PT интенсификации твердофазного синтеза

пентаферрита лития и установлению влияния температуры синтеза на величину данного эффекта. На основе анализа кинетических закономерностей рассмотрен вероятный механизм радиационной интенсификации синтеза.

Доказательство *PT* эффекта получено сравнением кинетических зависимостей выхода пентаферритовой фазы по реакции (1), проводимой в условиях *T* и *PT* обжигов. Основные кинетические данные получены методом *РФА*. Для повышения надежности кинетические данные *РФА* были дополнены зависимостями, полученными независимым методом *ТГ/ДСК*.

Анализ рентгеновских дифрактограмм после обжига реакционных смесей 1:5 показал, что они описывается суперпозицией отражений от $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, LiFeO_2 и отражений шпинельной фазы (рис. 4). На ранних стадиях термического обжига при 600°C наблюдались слабые отражения от фазы Li_2CO_3 .

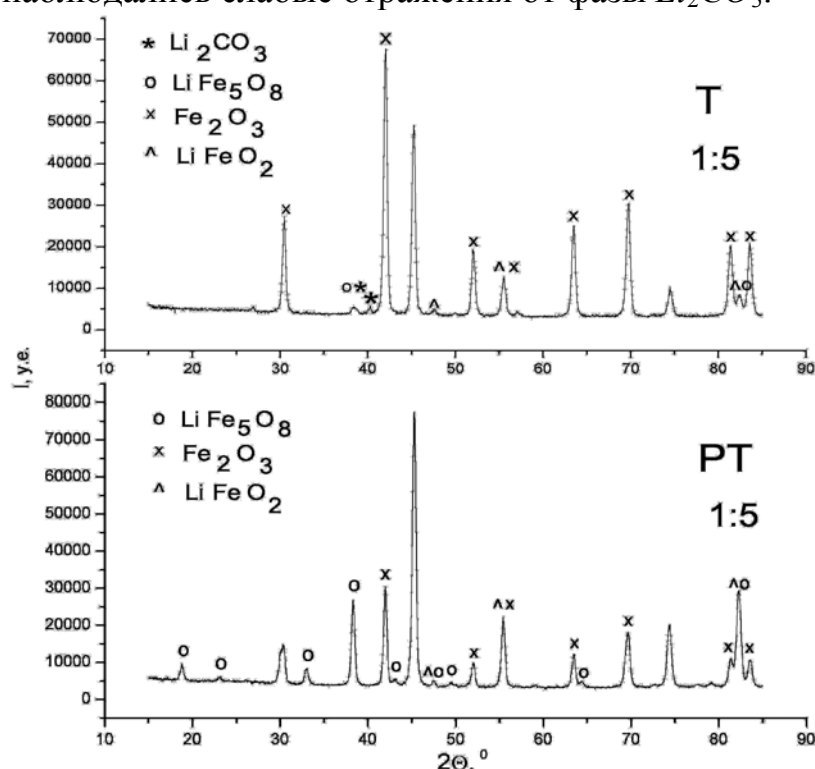


Рис. 4. Дифрактограммы реакционной смеси состава 1:5 после синтеза в *T* и *PT* режимах обжига ($T=600^\circ\text{C}$, $t=20$ мин)

Фаза LiFeO_2 является промежуточным продуктом синтеза. На начальной стадии синтеза скорость ее образования наиболее высока. На более поздних стадиях из-за взаимодействия с оксидом железа ее концентрация убывает (рис. 5). При температурах обжига 700°C и выше максимальная концентрация ортоферрита лития достигается во время разогрева реакционной смеси до изотермического режима. Характерным для *PT* синтеза является большая скорость взаимодействия ортоферрита лития с оксидом железа, проявляющаяся в меньшей концентрации ортоферрита лития на поздних стадиях обжига.

Вид кривых *ТГ/ДСК* ферритизованных смесей зависит от степени ферритизации образцов (рис. 6). При малых степенях ферритизации ($T=600^\circ\text{C}$, $t=20$ мин) на кривых *ДСК* присутствуют широкий и узкий пики, обусловленные раз -

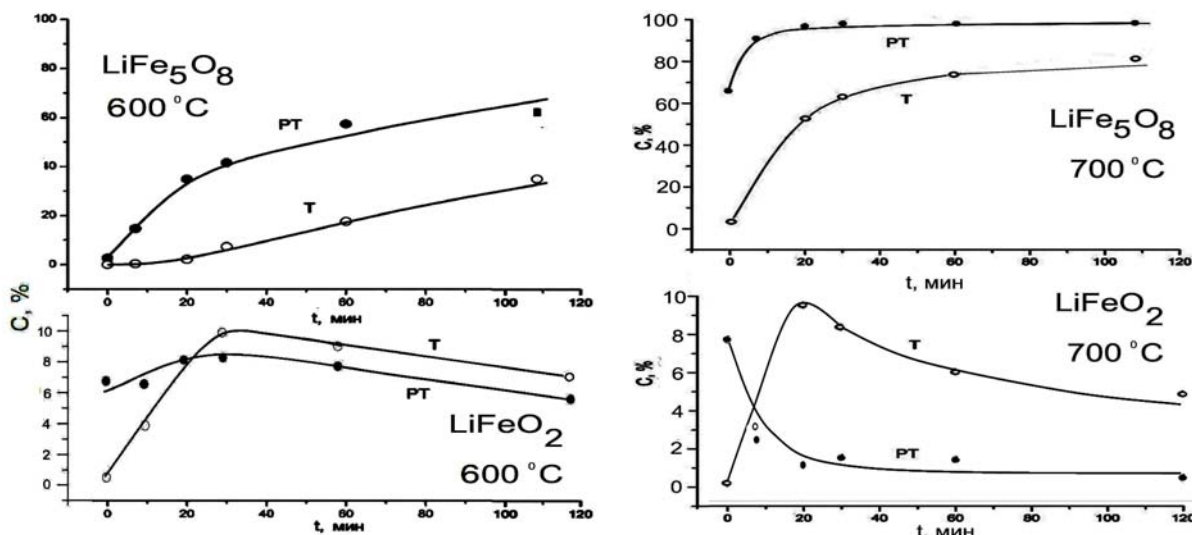


Рис. 5. Кинетические зависимости концентрации пентаферритовой и ортоферритовой фаз при синтезе смеси 1:5 в T и PT режимах обжига
ложением непрореагировавшего карбоната лития при ферритизации, а так же слабо выраженный пик при 755°C (переход «порядок-беспорядок» в пентаферрите лития). Наблюдаются так же соответствующие весовые изменения.

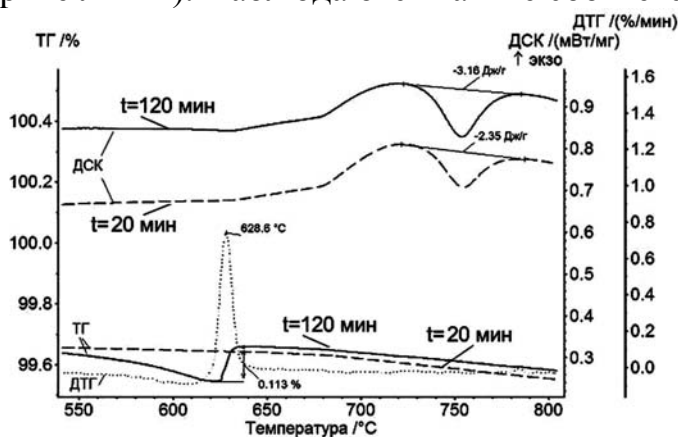


Рис. 6. Зависимости TG/DSC после T -ферритизации при 600°C смесей 1:5 в течение 20 мин и 120 мин

гировавший остаток карбоната лития. Весовые изменения слабо выражены.

На рисунке 7 представлены кинетические зависимости накопления фазы LiFe_5O_8 (а), энтальпии перехода $\alpha-\beta$ (б) и величины весового скачка Δm на кривой TG (в) при разных температурах синтеза в T и PT условиях обжига. Симбатность зависимостей, полученных разными методами, доказывает радиационный эффект, заключающийся в резком увеличении скорости ферритообразования на начальных стадиях PT обжига в сравнении с результатами термического синтеза. При длительности изотермического обжига свыше 20–30 мин скорости реакций T и PT синтеза сближаются, и на поздних стадиях синтеза PT эффект слабо выражен.

Концентрационные кинетические зависимости анализировались формально-кинетическим методом. В изотермических экспериментах серьезные

При глубоком разложении карбоната лития в процессе ферритизации ($T=600^\circ\text{C}$, $t=120$ мин) на кривой DSC выделяются, в основном, связанные с пентаферритовой фазой эндотермические пики при 630°C (магнитокалорический эффект) и 755°C (переход «порядок-беспорядок»), а так же небольшой пик при температуре плавления карбоната лития (730°C), величина которого характеризует непрореа-

осложнения при определении общего времени протекания реакции вызывает неизотермичность начальной стадии процесса. Поэтому для получения надеж -

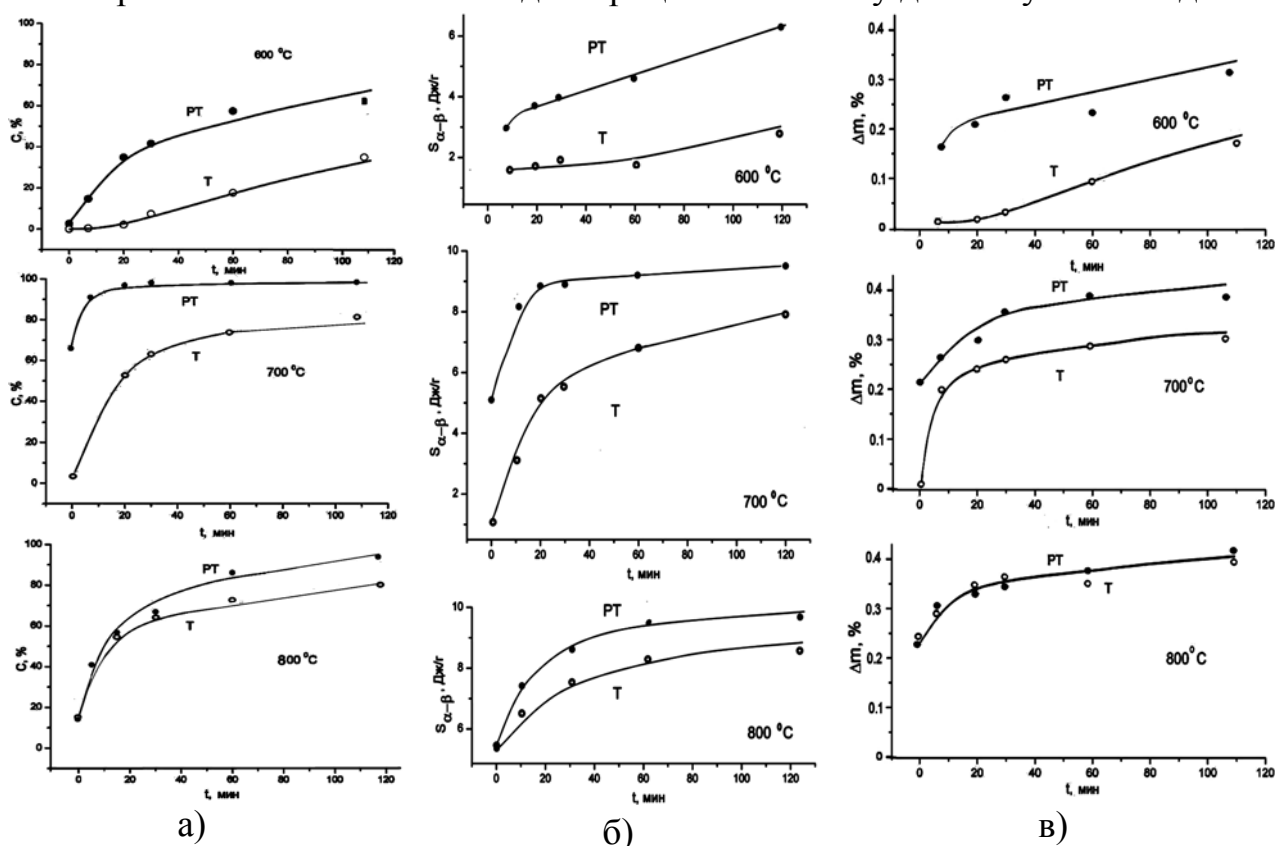


Рис. 7. Кинетические зависимости накопления фазы $LiFe_5O_8$ (а), поглощения энергии при переходе $\alpha-\beta$ (б) и величины скачка Δm на кривой ТГ при температуре Кюри (в) в интервале температур (600 – 800) °C

ных кинетических данных обработке экспериментальных данных мы проводили, следуя подходу, предложенному в работе [1]. На первом этапе для зависимостей $\alpha = f(\tau)$ подбирали математическое описание, удовлетворительно аппроксимирующее экспериментальные результаты. Наши кинетические зависимости во всем исследованном интервале температур адекватно описывались уравнением вида (4):

$$\alpha_i = \alpha_0 + \tau_i / (a \cdot \tau_i + b) \quad (4)$$

где α_i – степень превращения, τ_i – продолжительность процесса; a , b и α_0 – постоянные коэффициенты.

Следует отметить, что во всех проанализированных случаях величина $\alpha_0 > 0$. Экспериментальные массивы данных при $\alpha_0 > 0$ относятся к кинетическим системам с нестационарным начальным поведением (при $\tau = 0$ $\alpha_i = \alpha_0$).

В такой массив экспериментальных данных вводили поправку τ_0 в длительность обжига так, что приведенное время $\tau_i^* = \tau_i + \tau_0$. Это позволяло описывать результаты более простым уравнением (5), в котором начальный нестационарный участок отсутствует:

$$\alpha_i = \tau_i^* / (a_1 \cdot \tau_i^* + b_1) \quad (5)$$

Коэффициенты a_1 и b_1 связаны с коэффициентами a и b соотношениями: $a_1 = a / (1 + a \cdot \alpha_0)$, $b_1 = b / (1 + a \cdot \alpha_0)^2$. Поправка τ_0 вычислялась по выражению: $\tau_0 = b \cdot \alpha_0 / (1 + a \cdot \alpha_0)$. Из формулы (5) легко показать, что коэффициент a_1 характеризует уровень насыщения кинетических кривых: при $\tau^* \rightarrow \infty$, $\alpha(\infty) = 1/a_1$. Коэффициент b_1 обратно пропорционален начальной скорости синтеза: $(\partial \alpha / \partial \tau^*)_{\tau \rightarrow 0} = 1/b_1$.

После внесения временной поправки τ_0 экспериментальные кинетические зависимости аппроксимировались уравнением (5). Построением начальной скорости синтеза (это $1/b_1$) в аррениусовских координатах были определены эф-

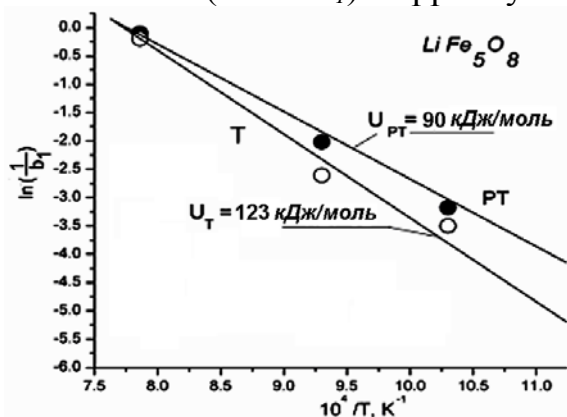


Рис. 8. Температурные зависимости начальной скорости синтеза LiFe_5O_8 при T и PT обжиге смеси 1:5

экспериментальных результатов была проведена проверка гомотетичности кривых $\alpha_i = f(\tau_i^*)$, полученных для реакционных смесей, подвергнутых T и PT обжигу.

Для этого строили зависимость $\alpha = f(\tau^* / \tau_{ai}^*)$, где τ_{ai}^* - продолжительность процесса, необходимая для достижения степени превращения $\alpha = \alpha_i$. Было установлено, что зависимости для обоих режимов обжига совпадают друг с другом, т.е. являются гомотетичными. Из этого следует, что механизм твердофазного взаимодействия карбоната лития с гематитом качественно не изменяется в условиях электронного облучения. Изменяется только скорость твердофазной реакции.

В рамках кинетической модели зародышеобразования была проведена математическая обработка экспериментальных кинетических зависимостей. Данная модель широко используется при исследовании термического синтеза литиевых ферритов. Аппроксимация экспериментальных кинетических данных уравнением Аврами-Ерофеева $\alpha = 1 - \exp(-k \tau^{*n})$ позволила определить константы скоростей реакции при температурах 700, 800, 1000⁰C. Построением констант скоростей реакций в аррениусовских координатах (рис. 9) были определены эффективные энергии активации процессов, значения которых приведены на поле рисунка. Параметр уравнения $n=0.6$ указывает на то, что реакции протекают в диффузионно-кинетическом режиме.

фективные энергии активации процесса, равные 90 кДж/моль для T синтеза и 123 кДж/моль – для PT синтеза (рис. 8). Данный результат указывает на то, что возрастание начальной скорости ферритизации в условиях мощного электронного облучения обусловлено существенным снижением эффективной энергии активации процесса на этой стадии реакции синтеза.

На последующем этапе обработки

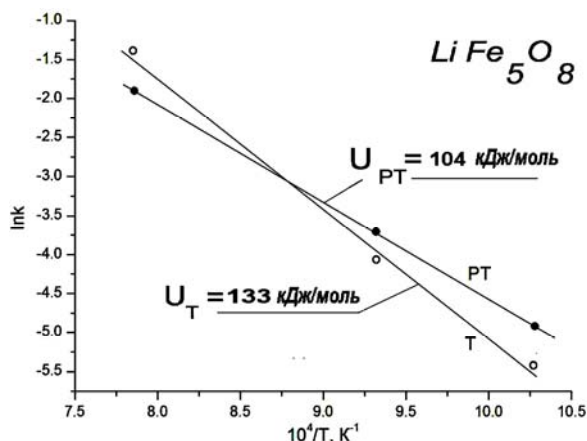


Рис. 9. Температурные зависимости констант скоростей синтеза $LiFe_5O_8$ при Т и РТ обжиге смеси 1:5

Поэтому трудно ожидать изменения их заряда. Таким образом, если реакция лимитируется диффузией ионов железа, то предложенный механизм радиационной интенсификации может проявиться только при условии, что в состав подвижного реагента входят катионы Fe^{3+} .

Кроме того, вероятным процессом радиационной интенсификации реакции синтеза является локальный перегрев межфазных границ. Причиной перегрева границ является стремление электронных возбуждений, генерируемых излучением, к преимущественной безызлучательной рекомбинации на дефектных участках кристаллической решетки.

В пятой главе представлены результаты исследования синтеза ортоферрита лития по реакции $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2LiFeO_2 + CO_2$ (смесь 1:1) и пентаферрита лития по реакции $LiFeO_2 + 2Fe_2O_3 \rightarrow LiFe_5O_8$ (смесь 1:2). На базе полученных экспериментальных результатов, предложена схема организации технологического процесса по радиационно-термическому синтезу литиевых ферритов. На рисунках 10 и 11 представлены кинетические зависимости содержания фаз $LiFeO_2$, $LiFe_5O_8$ и намагниченности смеси 1:1 после обжига реагентов в радиационно-термических и термических условиях при $T=600^\circ C$ и $700^\circ C$. Особенности синтеза в электронном пучке выражены в более высоких концентрациях ортоферритовой фазы в сравнении с термической ферритизацией и (при $600^\circ C$) в более раннем переходе от накопления пентаферритовой фазы к ее расходованию в результате взаимодействия, вероятно, либо с оксидом лития по реакции: $LiFe_5O_8 + 2Li_2O \rightarrow 5LiFeO_2$, либо с карбонатом лития по реакции: $LiFe_5O_8 + 2Li_2CO_3 \rightarrow 5LiFeO_2 + 2CO_2$. При более высоких температурах накопление $LiFe_5O_8$ осуществляется на стадии разогрева смеси (рис. 11) и в изотермическом режиме наблюдается только быстрое исчезновение пентаферрита лития.

Следуя методике, изложенной в главе 4, была установлена гомотетичность кинетических зависимостей при Т и РТ синтезе, свидетельствующая об идентичности механизмов твердофазного взаимодействия карбоната лития с гематитом в условиях электронного облучения и при термическом разогреве

Относительно механизма радиационной стимуляции синтеза можно отметить следующее. Понижение эффективной энергии активации при радиационно-термическом синтезе можно объяснить кратковременным понижением заряда катионов с Fe^{3+} на Fe^{2+} вследствие создания облучением в материале большой концентрации свободных электронов.

Это снижение объясняется уменьшением энергии электростатического взаимодействия катиона с окружающими анионами. Катионы Li^+ относятся к ионам постоянной валентности.

смеси 1:1. Так же, методом формально - кинетического анализа было показано, что применение мощного электронного облучения приводит к существенному возрастанию начальной скорости реакции синтеза ортоферрита лития. Скорость реакции на медленной стадии ферритообразования относительно слабо зависит от способа разогрева реакционной смеси.

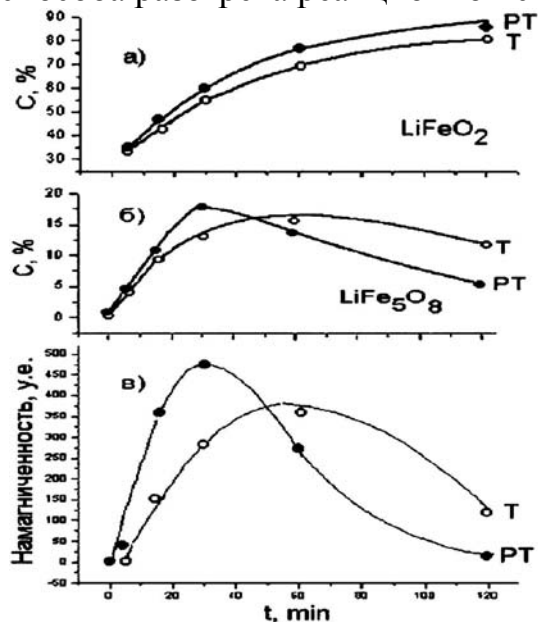


Рис. 10. Кинетические зависимости концентраций фаз LiFeO_2 (а), LiFe_5O_8 (б) и намагниченности реакционной смеси 1:1 (в) для T и PT режимов обжига при $T_{\text{сint}} = 600^\circ\text{C}$

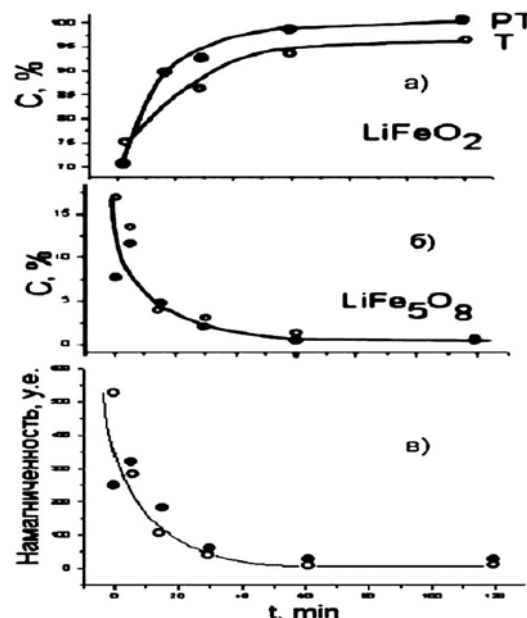


Рис. 11. Кинетические зависимости концентраций фаз LiFeO_2 (а), LiFe_5O_8 (б) и намагниченности реакционной смеси 1:1 (в) для T и PT режимов обжига при $T_{\text{сint}} = 700^\circ\text{C}$

Термоаналитические исследования подтверждают ускоренный характер синтеза ортоферрита лития в электронном пучке. В отличие от синтеза пентаферрита лития на термограммах смеси 1:1 отсутствует пик $S_{\alpha-\beta}$, связанный с фазовым переходом «порядок-беспорядок» в LiFe_5O_8 . Поэтому невозможен прямой контроль над образованием ортоферрита лития после ферритизирующего обжига. Однако, при пониженных температурах и малых длительностях синтеза, то есть при условии неполного разложения карбоната лития, по остаточным величинам теплотогощения и изменения массы образца можно судить об эффективности ферритизирующей термообработки реакционной смеси.

Из изложенного видно, что реакции твердофазного синтеза орто- и пентаферрита лития из смесей карбоната лития и оксида железа под воздействием мощного электронного облучения имеют ряд общих признаков: высокую начальную скорость синтеза, повышенную скорость разложения карбоната лития, наличие промежуточного фазообразования. Все это позволяет заключить, что PT синтез литиевых ферритов осуществляется по одинаковой схеме. В упрощенном виде ее можно представить следующим образом.

В зоне контакта частиц Li_2CO_3 и Fe_2O_3 ионы Fe^{3+} диффундируют в частицу Li_2CO_3 , образуя при этом высоколитиевое соединение LiFeO_2 , а ионы Li^+ , в свою очередь, диффундируют в частицу Fe_2O_3 , образуя фазу с высоким содер-

жанием оксида железа, т.е. $LiFe_5O_8$. Данные фазы разделяются слоями нестехиометрических литиевых ферритов. Нестехиометрическими становятся и зерна исходных компонентов.

Однако, вследствие дальнейшей диффузии катионов, движущей силой которой является концентрационные градиенты, в конечном итоге образуется соединение, соответствующее заданному соотношению исходных компонентов.

Если главными факторами PT эффекта являются локальный перегрев межзеренных и межфазных границ, а так же радиационно-стимулированная перезарядка катионов железа, то интенсификации синтеза не должны существенно зависеть от типа прекурсоров, используемых в реакции твердофазного синтеза. Правомерность такого суждения доказана нами исследованиями синтеза пентаферрита лития из смеси $LiFeO_2-Fe_2O_3$, т.е. когда карбонат лития был заменен ортоферритом лития. В качестве прекурсора ортоферрит лития был получен термическим обжигом смеси состава 1:1 при температуре $800^\circ C$ в течение 4-х часов.

По данным PFA фазовый состав реакционной смеси 1:2 после проведения ферритизации представляет собой суперпозицию фаз исходных компонентов и пентаферрита лития. Кинетические зависимости накопления $LiFe_5O_8$ обнаруживают эффект радиационной стимуляции твердофазного синтеза пентаферрита лития при температурах ферритизации $550^\circ C$ и $600^\circ C$ (рис. 12).

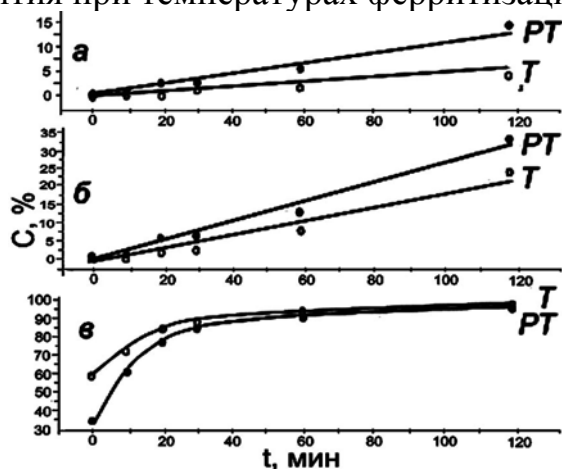


Рис. 12. Кинетические зависимости накопления пентаферритовой фазы в смеси 1:2 при температурах ферритизации $550^\circ C$ (а), $600^\circ C$ (б) и $800^\circ C$ (в)

кими зависимостями энтальпии перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в $LiFe_5O_8$ и намагниченности насыщения смеси 1:2, представленными на рисунках 13 и 14.

Комплексные исследования методами PFA и $TG/ДСК$ показали, что при температурах $550^\circ C$ и $600^\circ C$ единственным продуктом взаимодействия ортоферрита лития и оксида железа является пентаферрит лития. При температуре обжига $800^\circ C$ по данным магнитных измерений шпинельную фазу следует рассматривать, как разбавленный твердый раствор магнетита в пентаферрите лития.

При температуре обжига $800^\circ C$ наблюдается инверсия радиационного эффекта, что указывает на опережающий рост эффективной константы скорости термического синтеза при увеличении температуры обжига в сравнении с PT синтезом. Это свидетельствует о снижении эффективной энергии активации миграционных процессов в условиях мощного электронного облучения. Такой же результат был выявлен при синтезе пентаферрита лития из смеси 1:5. Наличие радиационного эффекта подтверждается кинетичес -

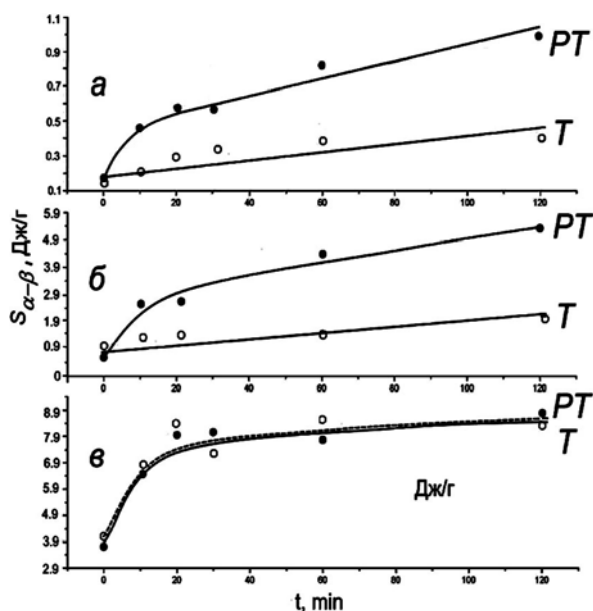


Рис. 13. Кинетические зависимости эн- тальпии перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в LiFe_5O_8 , полу- ченного синтезом из смеси 1:2 при тем- пературах обжига 550°C (а), 600°C (б), 800°C (в)

На заключительном этапе работы была проведена разработка технологи- ческой схемы радиационно-термического синтеза литиевых ферритов.

Выбранный в качестве разогревающего источника ускоритель электронов ИЛУ-6 при сравнительно небольших габаритах обладает достаточно высокими параметрами и применяется во многих технологических процессах. Пучок электронов выпускается в воздух через фольгу и способен обеспечить плот- ность мощности до $400\text{--}500 \text{ Вт/см}^2$, что позволяет нагревать обрабатываемый материал до $\sim 2000^\circ\text{C}$. Для его размещения достаточно защищенного помеще- ния с внутренними размерами $3 \times 4 \times 5 \text{ м}^3$.

Полученный в работе экспериментальный материал явился основой для разработки технологической схемы линии радиационно-термического синтеза литиевых ферритов. На рисунке 15 приведена схема такой линии.

Рабочая камера представляет собой контейнер из легковесного шамота с размещенной в нем компактированной реакционной смесью. Контейнеры рас- полагаются на дистанционно-управляемом конвейере системы «загрузки – вы- грузки» напротив выпускного окна ускорителя. Измерения с помощью системы термопарных датчиков показали, что требуемая однородность температуры в диапазоне $(600\text{--}800)^\circ\text{C}$ достигается на удалении 16 см облучаемой поверхности от выпускного окна ускорителя при работе ускорителя в номинальном режиме со сканированием электронного пучка. При этом размеры облучаемой площади составляют $6 \times 30 \text{ см}^2$.

Для равномерного разогрева компактов по глубине необходимо, чтобы их толщина составляла $\sim$ две трети экстраполированного пробега электронов. Рас-

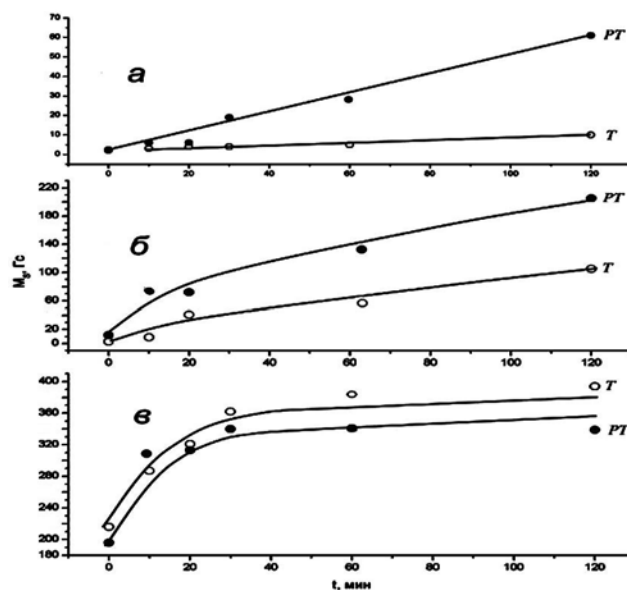


Рис. 14. Кинетические зависимости на- магнитченности насыщения в LiFe_5O_8 , полу- ченного синтезом из смеси 1:2 при тем- пературах обжига 550°C (а), 600°C (б), 800°C (в)

чет показал, что при энергии электронов 2,4-2,5 МэВ оптимальная толщина компактированной смеси составляет 3 мм.

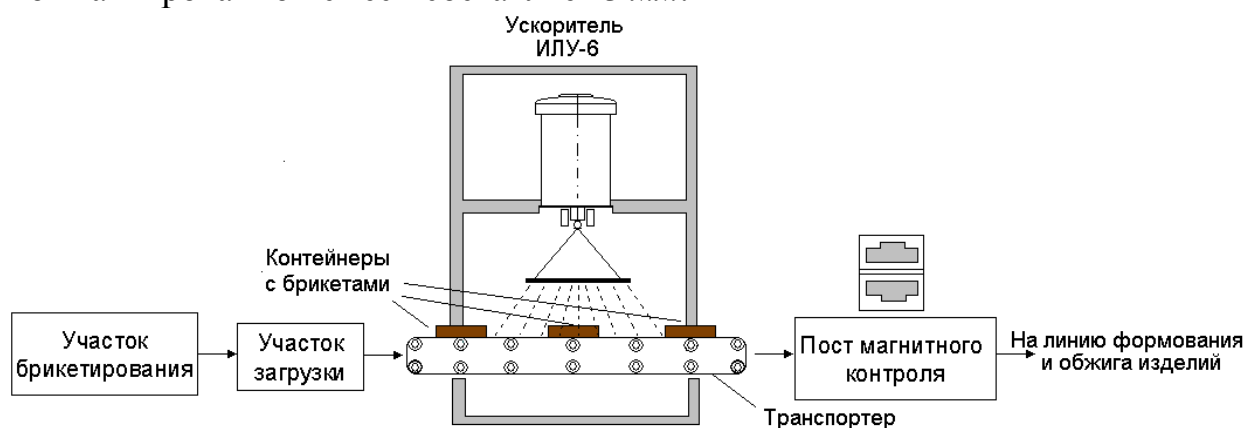


Рис. 15. Технологическая схема *PT* синтеза ферритов

При указанных параметрах разовая загрузка контейнера составит $\sim 55 \text{ см}^3$. При плотности компакта $\sim 3 \text{ г/см}^3$ вес смеси составит $\sim 170 \text{ г}$.

Таблица 2. Временные зависимости эксплуатационных характеристик LiFe_5O_8 после синтеза при 600°C

	t , мин	20	30	60	120
PT	M_s , Гс	88	285	321	365
	T_c , $^\circ\text{C}$	630	630	630	630
Т	M_s , Гс	19	29	102	174
	T_c , $^\circ\text{C}$	628	629	630	630

Из таблицы 2 видно, что при 600°C комплекс номинальных эксплуатационных характеристик (затемненная область таблицы 2) в синтезированной по *PT* технологии партии образцов достигается за времена обжига ~ 100 мин. Так же в таблице представлены аналогичные данные для термически синтезированных изделий. Сравнение показывает, что разработанная схема *PT* технологии обеспечивает получение изделий с требуемыми техническими характеристиками в относительно низкотемпературном режиме обжига.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Эффект радиационной интенсификации синтеза доказывается комплексными кинетическими исследованиями синтеза пентаферрита лития и ортоферрита лития из смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ с молярным соотношением реагентов 1:5 и 1:2. Максимальный ($\sim 80\%$) эффект достигается при температуре 600°C . Механизмы твердофазного взаимодействия при термическом и радиационно-термическом синтезе одинаковы, что следует из гомотетичности кинетических зависимостей для обоих режимах обжига.

2. Радиационный фактор наиболее существенен на начальной стадии всех исследованных реакций синтеза. Энергия активации температурной зависимости начальной скорости синтеза пентаферрита лития из смеси 1:5 снижается от

133 кДж/моль при термическом обжиге до 104 кДж/моль при радиационно-термической ферритизации.

3. Математическая обработка экспериментальных кинетических зависимостей синтеза пентаферрита лития из смеси 1:5 в рамках кинетической модели зародышеобразования показала, что синтез в интервале температур (700-1000)⁰С осуществляется в переходной диффузионно-кинетической области. Процесс синтеза интенсифицируется за счет снижения энергии активации константы твердофазной реакции с 123 кДж/моль при термическом синтезе до 90 кДж/моль в условиях электронного облучения.

4. Эффект радиационной стимуляции твердофазного синтеза пентаферрита лития из смеси $LiFeO_2-Fe_2O_3$ с молярным соотношением реагентов 1:2 установлен при температурах ферритизации 550⁰С и 600⁰С. При температуре обжига 800⁰С наблюдается инверсия радиационного эффекта, что указывает на опережающий рост эффективной константы скорости термического синтеза при увеличении температуры обжига в сравнении с радиационно-термическим синтезом.

5. В пентаферрите лития, синтезированном из смеси 1:2, при повышенных температурах ферритизации (~800⁰С) и закалочном охлаждении нарушается стехиометрия по кислороду, вследствие чего происходит диспергирование сверхструктуры пентаферрита лития. Степень диспергирования сверхструктуры в радиационно-термическом режиме обжига меньше, чем у термически ферритизированных образцов.

6. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия впервые применены для исследования радиационно-термического синтеза литиевых ферритов. Возможности и достоверность применения методики в научных и технологических разработках существенно повышаются за счет установленных зависимостей основных параметров кривых ТГ/ДСК от степени компактирования анализируемых проб и скорости их нагрева.

7. Технологическая схема радиационно-термического синтеза литиевых ферритов включает в себя разогрев компактированных реакционных смесей воздействием интенсивного электронного пучка с энергией 2,5 МэВ без привлечения сторонних источников теплоты. Оптимальный режим радиационно-термического синтеза достигается при изотермической выдержке под облучением в диапазоне температур (600 – 700)⁰С длительностью ~ 100 мин.

Цитируемая литература

1. Олейников П.Н., Муравьева Г.П., Олейников Н.Н. Влияние параметров реальной структуры гематита на кинетику ферритообразования в системе $Li_2O-Fe_2O_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1995. – т. 31. – №12. – стр. 1572 – 1576

Основные публикации по теме диссертации

1 Суржиков А.П., Притулов А.М., Усманов Р.У., Гальцева О.В., Смирнов И.В. Влияние степени компактирования реакционной смеси на эффективность твердофазового синтеза пентаферрита лития//Радиационно-

термические эффекты и процессы в неорганических материалах.— Томск: Изд-во ТПУ, 2006, стр. 442–446

- 2 Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Гальцева О.В. Исследование электропроводности пентаферрита лития // Известия вузов. Физика, 2006. – т. 49. – № 5. – стр. 48 – 51
- 3 Суржиков А.П., Притулов А.М., Усманов Р.У., Гальцева О.В. Радиационно-термический синтез ортоферрита лития // Радиационная физика твёрдого тела. – М.: НИИ ПМТ МГИЭМ, 2006, стр. 301–304
- 4 Усманов Р.У., Гальцева О.В., Васендина Е.А. Разработка системы сбора и регистрации аналоговых сигналов рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 с использованием ПЭВМ // Новые материалы. Создание, структура, свойства-2006. – Томск: ТПУ, 2006, стр. 212–214
- 5 Гальцева О.В., Аполонский А.Ю., Смирнов И.В. Влияние скорости охлаждения термически отожженных литиевых феррошпинелей на магнитный фазовый переход в области температуры Кюри // Современная техника и технологии. – Томск: ТПУ, 2006, стр. 380–382
- 6 Суржиков А.П., Притулов А.М., Усманов Р.У., Гальцева О.В. Влияние степени компактирования реакционной смеси на эффективность твердофазового синтеза пентаферрита лития // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах. – Томск: ТПУ, 2006, стр. 442–446
- 7 Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Usmanov R.U., Galtseva O.V. Synthesis of Lithium Orthoferrite in the Beam of Accelerated Electrons // Chaos and Structures in Nonlinear Systems. Theory and Experiment. – Astana: ENU, 2006, p. 198–200
- 8 Суржиков А.П., Притулов А.М., Усманов Р.У., Гальцева О.В., Безуглов В.В. Влияние скорости охлаждения на свойства керамических литий-титановых ферритов // Известия вузов. Физика, 2007. – т.50 – № 2. – стр. 63–68
- 9 Притулов А.М., Усманов Р.У., Гальцева О.В., Кондратюк А.А., Безуглов В.В., Сербин В.И. Влияние степени компактирования порошковой смеси реагентов на твердофазовый синтез пентаферрита лития // Известия вузов. Физика, 2007. – т.50 – № 2. – стр. 82–86
- 10 Усманов Р.У., Гальцева О.В., Чернякова И.А. Модернизация системы сбора и регистрации данных рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 // Современная техника и технологии. – Томск: ТПУ, 2007, стр. 231–233
- 11 Суржиков А.П., Притулов А.М., Гальцева О.В., Усманов Р.У., Малышев А.В. Влияние степени компактирования реагентов на твердофазный синтез пентаферрита лития в пучке ускоренных электронов // Ядерная и радиационная физика. – Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2007, стр. 235–236
- 12 Суржиков А.П., Притулов А.М., Гальцева О.В., Усманов Р.У., Малышев А.В., Безуглов В.В. Влияние степени компактирования реагентов на твердофазный синтез пентаферрита лития в пучке ускоренных электронов

- //Радиационная физика твердого тела. – М.: ГНУ НИИ МПТ, 2007, стр. 475–478
- 13 Суржиков А.П., Притулов А.М., Гальцева О.В., Усманов Р.У., Соколовский А.Н., Власов В.А. Формально-кинетический анализ твердофазного синтеза пентаферрита лития в пучке ускоренных электронов //Радиационная физика твердого тела. – М.: НИИ МПТ, 2008, стр. 365–371
- 14 Гальцева О.В., Власов В.А., Соколовский А.Н., Притулов А.М. Взаимодействие карбоната лития с оксидом железа при разогреве порошковой смеси реагентов пучком ускоренных электронов //Иссык-Кульская международная летняя школа по радиационной физике, новым материалам и информационным технологиям (SCORPh-2008) – Бишкек: Илим, 2008, стр. 75
- 15 Суржиков А.П., Притулов А.М., Лысенко Е.Н., Гальцева О.В., Власов В.А., Соколовский А.Н. Влияние температуры обжига на кинетику радиационно-термического синтеза пентаферрита лития //Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах. – Томск: ТПУ, 2008, стр. 626–629
- 16 Власов В.А., Соколовский А.Н., Гальцева О.В. Кинетика формирования магнитных свойств пентаферрита лития, синтезированного в пучке ускоренных электронов //Иссык-Кульская международная летняя школа по радиационной физике, новым материалам и информационным технологиям (SCORPh-2008) – Бишкек: Илим, 2008, стр. 74
- 17 Суржиков А.П., Притулов А.М., Лысенко Е.Н., Гальцева О.В., Власов В.А., Соколовский А.Н. Влияние температуры обжига на кинетику радиационно-термического синтеза пентаферрита лития//Известия вузов. Физика, 2008. – т. 51. – № 11/2. – стр. 184–187
- 18 Гальцева О.В., Власов В.А., Соколовский А.Н., Притулов А.М. Взаимодействие карбоната лития с оксидом железа при разогреве порошковой смеси реагентов пучком ускоренных электронов //Физика и физическое образование: достижения и перспективы развития. – Бишкек: КНУ, 2008, стр. 20
- 19 Гальцева О.В., Власов В.А., Соколовский А.Н., Притулов А.М. Взаимодействие карбоната лития с оксидом железа при разогреве порошковой смеси реагентов пучком ускоренных электронов //Вестник Кыргызского Национального университета, 2009. – т. 3. – стр. 35–41
- 20 Суржиков А.П., А.М., Лысенко Е.Н., Гальцева О.В., Соколовский А.Н., Власов В.А., Васендина Е.А. Исследование синтеза литиевых ферритов методом термоанализа //Радиационная физика твёрдого тела. – М.: НИИ ПМТ, 2009, стр. 193–199
- 21 Суржиков А.П., Притулов А.М., Гальцева О.В. Зависимость свойств керамических литий-титановых ферритов от скорости охлаждения //Огнеупоры и техническая керамика, 2009. – №11- 12, стр. 30-37