

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

На правах рукописи

Бобуёк Сергей

**ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ
СТРУКТУРНОГО И МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ МАГНИТОМЯГКИХ И
МАГНИТОТВЁРДЫХ ФЕРРИТОВ**

2.2.8 Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и
природной среды
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Контроль структуры и магнитных свойств ферритовых материалов	12
1.1 Общие сведения о ферритовых материалах	12
1.2 Никель-цинковые и кобальт-цинковые феррошпинели.....	13
1.3 Бариевые гексаферриты М-типа	20
1.4 Контроль и диагностика структурных свойств ферритов.....	28
1.5 Термомагнитометрический метод контроля	44
1.6 Выводы и постановка цели исследования	47
Глава 2. Материалы и методы проведения экспериментов	49
2.1 Получение и варьирование структуры ферритов	49
2.2 Контроль фазового состава и структуры методом рентгенофазового анализа	54
2.3 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции	55
2.4 Контроль удельной площади поверхности частиц методом Брунауэра-Эммета-Теллера	56
2.5 Контроль гистерезисных магнитных характеристик.....	57
2.6 Термомагнитометрический контроль магнитных фазовых превращений	59
2.7 Выводы по второй главе	77
Глава 3. Закономерности изменения структурных и магнитных характеристик ферритов при контролируемых параметрах измельчения	81
3.1 Контроль фазового состава и рентгеноструктурных характеристик.....	81
3.2 Контроль удельной площади поверхности.....	90
3.3 Контроль гранулометрического состава.....	92
3.4 Контроль гистерезисных магнитных характеристик.....	95
3.5 Термомагнитометрический контроль магнитных фазовых превращений в области температуры Кюри	97
3.4 Выводы по третьей главе.....	105

Глава 4. Разработка программы для прогнозирования структуры и магнитных свойств ферритов при их механическом измельчении	107
4.1 Термомагнитометрический контроль размера ОКР	107
4.2 Апробация унифицированных регрессионных моделей.....	108
4.3 Программный комплекс для прогнозирования и контроля структурных и магнитных характеристик ферритов	112
4.4 Интерфейс программы.....	115
4.5 Выводы по четвёртой главе.....	117
Заключение.....	119
Список используемых в работе сокращений.....	120
Список использованных источников	121
Приложение А. Акт внедрения в учебный процесс ТПУ	143
Приложение Б. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Ферриты представляют собой важный класс многофункциональных материалов, обладающих уникальным сочетанием электромагнитных свойств, востребованных в широком диапазоне высокотехнологичных приложений. В настоящее время ферритовые материалы находят активное применение в сверхвысокочастотных технологиях, электроэнергетике, изготовлении газоанализаторов и экранирующих покрытий, очистке водных ресурсов, фотокаталитическом получении водорода и кислорода, магнитной гипертермии, адресной доставке лекарственных средств и множестве других технических и биомедицинских приложений.

Каждая сфера применения характеризуется особыми требованиями к функциональным характеристикам ферритовых материалов, которые обусловлены не только их фазовым составом, но и внутренними структурными особенностями. Во многих вышеуказанных приложениях требуются наноструктурные или ультрадисперсные ферритовые порошки с хорошими магнитными характеристиками. При производстве таких магнитных порошков с определенным размером частиц используется метод механического измельчения синтезированных ферритов в шаровых мельницах. Применяя различные режимы механической обработки, можно целенаправленно изменять структуру, дефектность и размер ферритовых частиц. При этом необходим строгий контроль ключевых характеристик ферритов при их механическом измельчении, поскольку даже минимально отклоняющиеся фазовые и структурные изменения могут заметно отразиться на физических параметрах ферритовых порошков, включая их намагниченность и температуру Кюри.

Контроль структурных свойств ферритовых порошков с различным размером частиц и дефектностью представляет собой сложную задачу, основанную на использовании комплексного подхода, включающего контроль фазового состава и структурных параметров рентгенофазовым анализом, анализ размеров частиц лазерной дифракцией, анализ удельной площади поверхности методом Брунауэра-

Эммета-Теллера (БЭТ), анализ структуры частиц электронной микроскопией. Каждый из перечисленных методов контроля имеет свои существенные недостатки. Например, сложность рентгенофазового анализа заключается в отсутствии полной картотеки эталонных образцов, невозможности разделения фаз с близкими параметрами решетки, необходимости тщательного подбора математических моделей для описания рефлексов, а также невозможности определения фаз с низкой концентрацией (менее 3 вес%).

Также одним из перспективных методов контроля в этой области является термогравиметрический анализ с приложением магнитного поля (термомагнитометрия), позволяющий оценивать не только температуру Кюри материалов, но и фазовую гомогенность составов по анализу магнитных фазовых переходов в точке Кюри ферритов. Однако подобные исследования магнитных фазовых переходов ферритовых порошков с различным размером частиц и дефектностью проведены не были, что затрудняет интерпретацию полученных результатов и широкое использование термомагнитометрии. В связи с этим разработка и применение эффективного метода термомагнитометрического контроля ферритовых порошков является актуальной задачей, решение которой позволит не только расширить знания о поведении ферритовых материалов в области температуры Кюри, но и эффективно управлять свойствами ферритов при их механической обработке.

Степень разработанности темы диссертации

Исследования связи структурного состояния ферритов с их магнитными характеристиками ведутся многими научными группами. Установлено, что эта связь носит сложный, многофакторный характер. Так, влияние размера частиц на магнитные параметры ферритовых систем со структурой шпинели рассматривалось в работах Си В., Чжан З., Ван Ю. Вопросы связи микроструктуры и магнитных свойств в объемной ферритовой керамике отражены в публикациях Лю Г., Дай Б., Жэнь Ю. Исследования магнитных и структурных характеристик гексаферритов представлены в научных трудах Турченко В., Бондакова А.С., Труханова С.

Несмотря на значительное количество работ, посвящённых изучению связи структурных и магнитных свойств ферритов, до настоящего времени отсутствуют формализованные математические модели, позволяющие по измеренным магнитным параметрам однозначно судить о структурных изменениях (размере кристаллитов, уровне микронапряжений). Это обстоятельство сдерживает разработку новых методов контроля структурного состояния ферритовых материалов.

С другой стороны, одним из информативных подходов к изучению магнитных материалов является термомагнитометрия, представляющая собой термогравиметрию в постоянном магнитном поле. Её возможности продемонстрированы в работах Сервана К., Лакомба П., Хаглунда О., Уорна С., Галлахера П.К. и др. В частности, Галлахер П.К. систематизировал потенциал метода для исследования магнитных фазовых переходов в различных классах материалов. В России значительный вклад в развитие термомагнитометрии применительно к ферритам внесён коллективом Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников. В частности, в диссертации Астафьева А.Л. «Разработка термомагнитометрического метода контроля гомогенности и фазового состава ферритов» впервые была показана применимость метода для оценки фазовой однородности ферритовых материалов литиевой группы. Накопленный к настоящему времени опыт применения термомагнитометрии касался преимущественно контроля фазового состава и гомогенности ферритов. Вопросы же использования данного метода для количественной оценки структурных параметров ферритов, особенно в порошковом состоянии, остаются малоизученными.

Объекты исследования – никель-цинковые, кобальт-цинковые и бариевые ферриты.

Предмет исследования – методы контроля и прогнозирования изменений структурных и магнитных свойств ферритов при их механическом измельчении в шаровых мельницах.

Цель диссертационной работы – разработка термомагнитометрического метода контроля структурного и магнитного состояния ферритовых материалов.

Задачи диссертационной работы:

- получение контрольных партий образцов никель-цинковых, кобальт-цинковых и бариевых ферритов;
- варьирование структурных параметров ферритов методом механического измельчения в шаровых мельницах;
- исследование влияния скорости нагрева и состава атмосферы на результаты термомагнитометрического контроля ферритовых материалов; сопоставление термомагнитометрических данных с температурными зависимостями начальной магнитной проницаемости (классическая методика) и удельного электрического сопротивления;
- анализ и формализация в виде регрессионных моделей закономерностей изменения структурных и магнитных свойств ферритов, в том числе параметров, определяемых термомагнитометрическим методом;
- разработка термомагнитометрического метода контроля структуры ферритов;
- написание компьютерной программы, реализующей обработку результатов термомагнитометрического метода контроля, а также позволяющей прогнозировать изменение структурных и магнитных характеристик ферритов в зависимости от выбранных режимов измельчения в шаровых мельницах.

Научная новизна работы

1. Установлено влияние скорости нагрева и газовой атмосферы на результаты термомагнитометрического контроля ферритовых материалов.
2. Обоснована корректность определения температуры Кюри ферритов термомагнитометрическим методом путём сопоставления с данными температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления.
3. Показана возможность применения термомагнитометрии для контроля фазового состава сложных порошковых композиций на основе магнитотвёрдых

бариевых ферритов, подтверждённая корреляцией с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии.

4. Установлены количественные закономерности изменения структурных параметров никель-цинковых, кобальт-цинковых и бариевых ферритов в зависимости от энергонапряжённости измельчения в планетарных и вибрационно-планетарных шаровых мельницах.

5. Выявлена связь между структурными параметрами ферритов и характеристиками термомагнитометрического сигнала: уменьшение размеров кристаллитов и рост микронапряжений приводят к смещению температуры начала магнитного фазового перехода, что позволяет использовать этот эффект для экспресс-контроля структурных свойств ферритов.

6. Разработано программное обеспечение, реализующее термомагнитометрический метод контроля и позволяющее прогнозировать изменение структурных и магнитных характеристик ферритов в зависимости от режимов измельчения.

Теоретическая значимость работы

В результате выполнения диссертационной работы:

- выявлено влияние размеров областей когерентного рассеяния на температуру магнитного фазового перехода «ферритмагнетик–парамагнетик» в никель-цинковых, кобальт-цинковых и бариевых ферритах;
- доказана чувствительность термомагнитометрического сигнала к структурным изменениям, происходящим при механическом измельчении ферритовых порошков;
- определены оптимальные условия термомагнитометрических измерений, обеспечивающие наибольшую корректность определения температуры Кюри.

Полученные результаты расширяют существующие представления о взаимосвязи дефектной структуры ферритов и их магнитных свойств, а также создают теоретическую базу для разработки методов диагностики материалов, основанных на регистрации магнитных фазовых переходов.

Практическая значимость работы

Разработанный термомагнитометрический метод контроля структурного и магнитного состояния ферритовых материалов позволяет количественно оценивать изменение размеров областей когерентного рассеяния без применения трудоёмких рентгеноструктурных методов. Созданная на основе выявленных закономерностей компьютерная программа (свидетельство о регистрации № RU2025687346) обеспечивает автоматизированную обработку результатов термомагнитометрических измерений и позволяет прогнозировать изменение структурных характеристик ферритов в зависимости от условий их механической обработки. Разработанные подходы могут быть использованы в лабораторной практике научно-исследовательских организаций, а также в технологических процессах производства ферритовых материалов, требующих контроля их структурного и магнитного состояния на различных стадиях обработки.

Положения, выносимые на защиту

1. Скорость нагрева в диапазоне 10–50 °С/мин при проведении термомагнитометрического контроля не оказывает влияние на температурный диапазон регистрируемых магнитных фазовых превращений в ферритах в области температуры Кюри.

2. Температура начала перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние и температура завершения перехода из парамагнитного в ферримагнитное состояние, установленные термомагнитометрическим методом контроля соответственно на стадии нагрева и охлаждения, принимают наиболее близкие значения по температуре Кюри, определённые из измерений температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления.

3. Комплексная методология контроля и прогнозирования структурного и магнитного состояния ферритовых порошков, включающая систему регрессионных моделей, позволяет установить связь между условиями измельчения порошков и изменениями их структурных и магнитных характеристик.

4. Изменение структурных параметров ферритовых порошков, заключающееся в уменьшении размеров кристаллитов и увеличении микронапряжений при их механическом измельчении, приводит к уменьшению температуры начала магнитного фазового перехода «ферримагнетик-парамагнетик» никель-цинковых, кобальт-цинковых и бариевых ферритов при термомагнитометрических измерениях на стадии нагрева, что позволяет в данном режиме более корректно определить их температуру Кюри и использовать данный показатель для контроля структурного состояния ферритовых порошков.

Достоверность научных положений и выводов

Достоверность научных положений и выводов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, полученных на современном сертифицированном оборудовании, проходящем регулярную метрологическую поверку и калибровку. Результаты исследования находятся в хорошем согласовании с фундаментальными положениями современной физики твёрдого тела, а также с методологическими подходами и современными стандартами контроля и диагностики материалов и изделий.

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в постановке целей и задач исследования, а также непосредственном проведении экспериментов на базе Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Автор подтверждает, что использование технологий искусственного интеллекта в процессе подготовки настоящей диссертационной работы ограничивалось исключительно задачами стилистической обработки и улучшения читаемости текста. Инструменты искусственного интеллекта не применялись для обработки и интерпретации экспериментальных данных, формулирования научных положений и выводов, создания графического материала (структурных схем, графиков) и любого другого оригинального содержания работы.

Апробация работы

Результаты проведенного исследования были представлены и обсуждены на следующих мероприятиях: XXIII школа-конференция «Новые материалы: Перспективные технологии и методы исследования материалов» (г. Москва, 2025); XXVI Международная научно-техническая конференция «Измерение, контроль, информатизация» (г. Барнаул, 2025); Молодёжная школа по физике конденсированного состояния «Школа ФКС-2024» (Ленинградская обл., 2024); IX Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» ВИСММ-2023 (г. Байкальск, 2023). XI – XII – XIII Международная конференция студентов, аспирантов, молодых учёных «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее» (г. Томск, 2022, 2023, 2024);

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе: 7 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; 2 статьи в журналах из перечня ВАК РФ; 7 публикаций в сборниках конференций, индексируемых в РИНЦ; получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертационных исследований

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка сокращений, библиографического списка и двух приложений. Объем работы составляет 144 страниц, включая 56 рисунков и 29 таблиц.

ГЛАВА 1. КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Общие сведения о ферритовых материалах

Ферриты – это неорганические соединения, образованные оксидом железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов [1]. Данные материалы характеризуются сравнительно высокой твёрдостью, значительными температурами плавления, нерастворимостью в воде и органических растворителях. Ферриты демонстрируют коррозионную стойкость и стабильность в воздушной атмосфере при нормальных условиях эксплуатации, однако при нагреве до температур порядка 1000°C и выше ферритовые соединения, содержащие ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} в составе, проявляют склонность к окислению [2]. Подавляющее большинство ферритов демонстрирует ярко выраженные ферромагнитные свойства наряду с высоким удельным электрическим сопротивлением [3]. Такое уникальное сочетание физических характеристик послужило основанием для широкого применения ферритов в разнообразных технических и биомедицинских приложениях.

Согласно [4] простые (стехиометрические) ферритовые соединения имеют состав, выраженный формулой (1.1):

$$\left(\text{Me}_2^{k+} \text{O}_k^{2-}\right)_{m/2} \left(\text{Fe}_2^{3+} \text{O}_3^{2-}\right)_n, \quad (1.1)$$

где Me – характеризующий металл, по которому даётся название феррита; k – его валентность; m и n – целые числа.

Помимо простых ферритов с одним характеризующим металлом (например, NiFe_2O_4 [5]), встречаются композиции с существенно более сложным составом (например, $\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [6]). Возможность варьирования состава ферритов с целью регулирования их функциональных свойств стала причиной широкого распространения этих керамических материалов для решения различного рода прикладных задач.

По типу кристаллической структуры ферриты разделяют на четыре основные группы, представленные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Группы ферритовых соединений [2, 4]

Группа ферритов	Хим. формула	Кристаллографические свойства (Z – число формульных единиц в ячейке)	Типичные катионы Me
Феррошпинели	MeFe_2O_4	кубическая сингония $Fd\bar{3}m(227)$; Z=8	Li^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}
Гексаферриты	$\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (М-тип)	гексагональная сингония $P6_3 / mmc$ (186); Z=2	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+}
Феррогранаты	$\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	кубическая сингония $Ia\bar{3}d$ (230); Z=8	Y^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+}
Ортоферриты	MeFeO_3	ромбическая сингония $Pbmn$ (62); Z=4	La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+}

В настоящей работе будут подробно рассмотрены феррошпинели и гексаферриты М-типа (ферриты со структурой магнетоплюмбита). Несмотря на существующий массив предшествующих исследований, интерес к этим материалам остаётся актуальным. Современная наука сосредоточена на получении ферритов с улучшенными характеристиками, оптимизации методов их синтеза и выявлении перспективных направлений дальнейшего использования [7, 8, 9, 10]. В свою очередь это создаёт необходимость разработки новых методов контроля и диагностики свойств ферритовых материалов и изделий.

1.2 Никель-цинковые и кобальт-цинковые феррошпинели

1.2.1 Области применения

В 1930-х годах японскими учёными Йогоро Като и Такеши Такеи [11] впервые были введены в практику искусственно синтезированные ферриты, открывшие новое поколение магнитных материалов. Значительный вклад в технологию получения ферритов внёс голландский ученый Якоб Луи Сноэк [12], разработавший оптимальные составы и технологии синтеза феррошпинелей, в частности, никель-цинковых (НЦФ) и кобальт-цинковых (КЦФ). Эти достижения заложили основу для массового производства данных материалов и определили их ведущую роль в современной электронике и СВЧ-технике.

НЦФ и КЦФ находят применение не только в технических областях, но и в медицине, экологии, биотехнологиях и множестве других приложений. В таблице 1.2 представлены результаты исследований, демонстрирующих многообразие сфер

применения данных ферритмагнетиков. При этом необходимо отметить, что в настоящее время НЦФ и КЦФ широко используются в порошковой форме в различных наукоёмких сферах, таких как фотокатализ, экранирующие покрытия, магнитная гипертермия, антибактериальные соединения, целевая доставка лекарственных препаратов. Применение порошковых ферритов также позволяет создавать функциональные композиты, значительно улучшающие характеристики конечных изделий.

Таблица 1.2 – Сферы применения НЦФ и КЦФ

Состав		Применение	Ист.
НЦФ	$\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	чувствительный элемент датчика силы	[13]
	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	магнитореологические жидкости	[14]
	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	экранирующие покрытия	[15]
	$\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	очистка гистидин-меченых белков	[16]
	$\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	газоанализатор сернистого газа	[17]
	$\text{Ni}_{0.6-x}\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	адресная доставка лекарственных средств	[18]
	$\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.92}\text{Ho}_{0.08}\text{O}_4$	катализатор для получения дигидропиримидинов	[19]
	$\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.46}\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_2\text{O}_4$	пластина-сердечник системы беспроводной передачи энергии	[20]
	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	компоненты СВЧ-техники	[21]
	$\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	магнитная гипертермия; фотокатализатор	[22]
КЦФ	$\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	компактные свч-антенны	[23]
	$\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	экранирующие покрытия	[24]
	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	фотокатализатор	[25]
	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	катализатор для окисления стирола	[26]
	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	магнитооптическое оборудование	[27]
	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; композит $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	антибактериальное соединение (опыты поставлены над E.coli и S.aureus)	[28]
	$\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	газоанализатор аммиака	[29]
	$\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	магнитная гипертермия	[30]

1.2.2 Кристаллическое строение

Если ионный радиус (r) характеризующих металлов не слишком велик ($0.4...1 \text{ \AA}$), то феррит кристаллизуется в решётку, изоморфную решётке благородной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Этой структурой, как было указано ранее, обладают рассматриваемые в работе НЦФ и КЦФ: $r(\text{Zn}^{2+})=0.74 \text{ \AA}$; $r(\text{Ni}^{2+})=0.83 \text{ \AA}$;

$r(\text{Co}^{2+})=0.89 \text{ \AA}$ [31]. В шпинели выделяют только три возможные кристаллографические позиции Уайкоффа, которые обозначают местоположение ионов в решётке с учётом её симметрии:

- 8a – восемь позиций, занимаемых катионами в тетраэдрических пустотах (А-позиция);
- 16d – шестнадцать позиций, занимаемых катионами в октаэдрических пустотах (В-позиция);
- 32с – тридцать две позиции, занимаемые анионами кислорода.

Для наглядности строения элементарной ячейки шпинели её часто условно разделяют на 8 октантов так, как показано на рисунке 1.1.

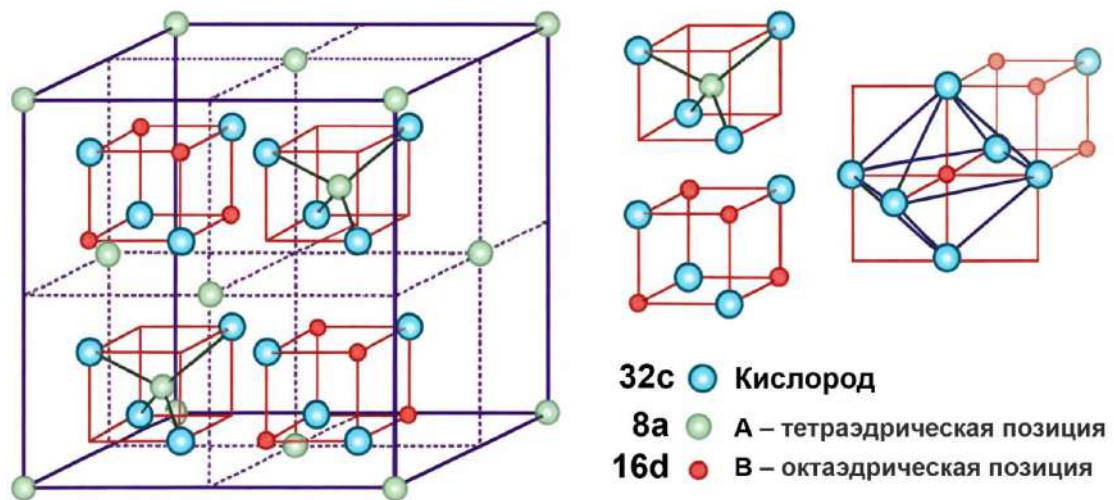


Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка шпинели [32]

Повышение содержания иона Zn^{2+} в составе рассматриваемых феррошпинелей приводит к увеличению их параметров решётки (рис. 1.2). Согласно закону Вегарда [39], параметр решётки кристаллического соединения линейно зависит от концентрации элементов в его составе, что во многом подтверждается зависимостями, представленными на рисунке 1.2. Действительно при анализе результатов рентгеновской дифрактометрии сравнение полученного параметра решётки с литературными данными является важным этапом при контроле фазового состава изучаемого материала. Вместе с тем необходимо учитывать, что особенности синтеза, отклонения от стехиометрии, кристаллические дефекты и другие факторы могут существенно влиять на данный кристаллографический параметр.

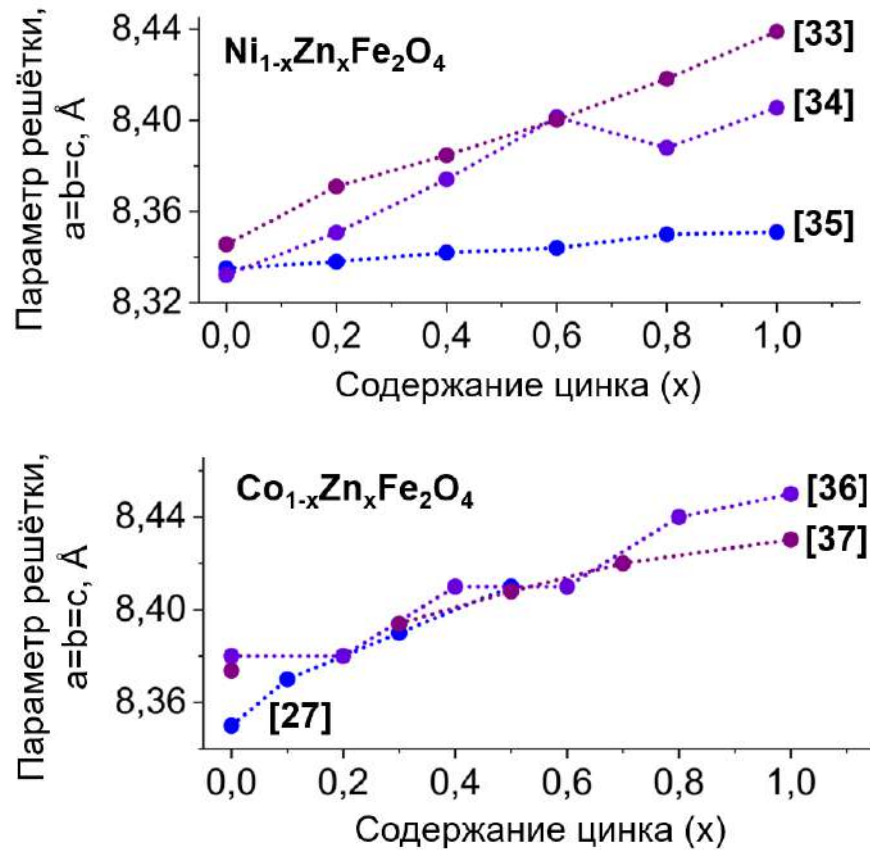


Рисунок 1.2 – Влияние концентрации цинка на величину параметров решётки НЦФ [33, 34, 35] и КЦФ [27, 36, 37]

1.2.3 Магнитные свойства

В ферритах реализуется явление сверхобменного взаимодействия, осуществляемого через кислородные анионы. Это взаимодействие приводит к особому типу магнитного упорядочения – ферримагнетизму [38, 39]. На рисунке 1.3 представлены пять различных схем сверхобменного взаимодействия в феррошпинелях. Углы и межионные расстояния определены для КЦФ состава $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [40], однако аналогичные параметры для других ферритов со структурой шпинели незначительно отличаются от приведённых [41, 42]. Эффективность сверхобменного взаимодействия усиливается при выполнении двух условий: приближение угла «катион – O^{2-} – катион» к 180° ; уменьшение межионного расстояния. На этом основании наиболее сильным признаётся А-В-взаимодействие, наиболее слабым – А-А [4, 40, 41].

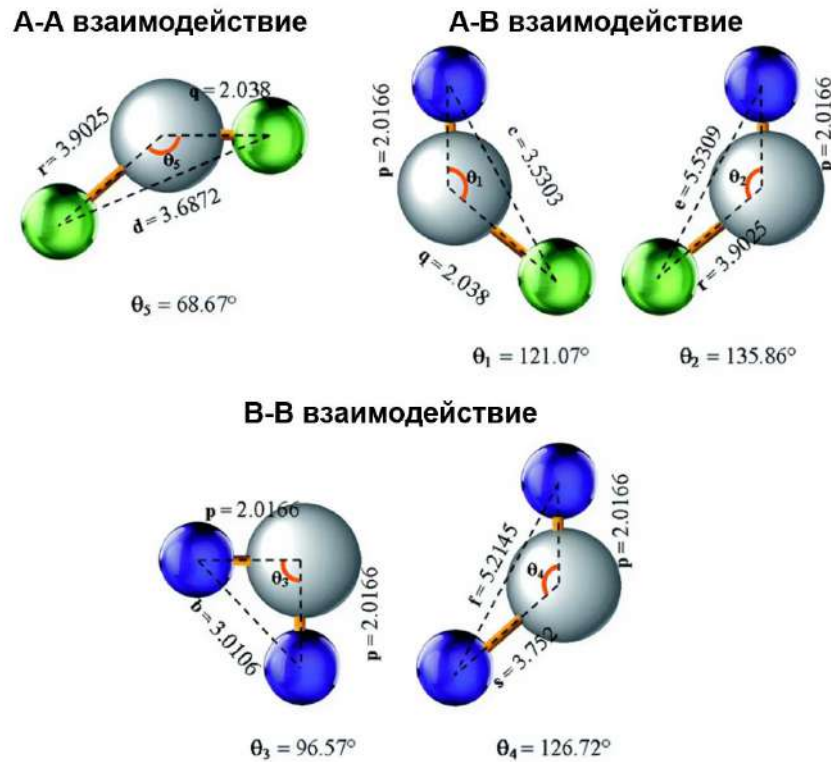


Рисунок 1.3 – Конфигурации ионов в феррошпинелях, определяющих
сверхобменное взаимодействие [40]

В таблице 1.4 представлены магнитные характеристики и структурные параметры НЦФ и КЦФ. В настоящее время общепринятой системой единиц является Международная система единиц (СИ), однако в научной литературе по-прежнему широко используются единицы системы СГС, особенно в вопросах, касающихся магнитных свойств материалов. Хорошим примером может служить «электромагнитная единица на грамм» («emu/g», «эме/г»), применяемая для измерения значений удельной намагниченности материала. Поскольку существует необходимость сопоставлять полученные результаты с литературными данными, в настоящей работе в отдельных случаях будут использованы единицы системы СГС для обеспечения возможности простого прямого сравнения. Формулы для перевода наиболее важных магнитных единиц СГС в систему СИ (согласно нормативному документу [43]) приведены далее:

$$1 \text{ эме} / \Gamma = 1 \frac{\text{А} \cdot \text{м}^2}{\text{кг}} = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Вб} \cdot \text{м}^2}{\text{кг}} \quad (1.2)$$

$$1 \text{ Э} = \frac{10^3}{4\pi} \text{ А/м} \quad (1.3)$$

Таблица 1.4 –Магнитные и структурные характеристики НЦФ и КЦФ

$a=b=c$ – параметр решётки; L – размер областей когерентного рассеяния / размер кристаллита;

ε – величина микронапряжений; M_s – удельная намагниченность насыщения;

M_R – удельная остаточная намагниченность; H_C – коэрцитивная сила; T_C – температура Кюри

Состав	Метод получения	a , Å	L , нм	$\varepsilon \times 10^{-3}$	M_s , А·м ² /кг	M_R , А·м ² /кг	H_C , Э	T_C , °C	Ист.
Ni _{0.7-x} Zn _{0.3} Co _x Fe ₂ O ₄ x=0 x=0.7	керамический	8.364	–	–	72.1	7.5	36	419	[46]
		8.405	–	–	83.4	17.9	137	326	
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	золь-гель	8.397	16.94	7.079	34.25	6.44	135.06	–	[47]
	цитратный	8.406	52.51	1.39	70.63	2.19	46	–	[48]
	синтез в расплаве солей	8.390	–	–	74.05	–	36.5	265	[49]
	самовозгорание	8.393	94.7	7.063	77	–	–	345	[50]
	керамический	8.344	–	–	81.14	3.93	115.30	–	[51]
Ni _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	керамический	8.382	–	–	78.49	0.15	1.24	478	[44]
Ni _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	цитратный	8.382	40.70	–	47.91	4.94	173.31	–	[52]
Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ x=0.2 x=0.3 x=0.4	керамический	8.357	128±2	–	81±2	0.6	–	~487	[45]
		8.371	127±2		88±3	0.5	–	~426	
		8.387	127±2		88±3	0.5	–	~390	

Продолжение таблицы 1.4

Состав	Метод получения	$a, \text{\AA}$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon \times 10^{-3}$	$M_s, \text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	$M_r, \text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	$H_c, \text{Э}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Ист.
$\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	золь-гель	8.398	23.789	—	14.332	3.569	262.289	—	[53]
$\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{1.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	соосаждение	8.339	4.63	—	22.12	0.79	29	—	[54]
$\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	керамический	8.435	—	—	23.1	1.1	17.4	—	[55]
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	золь-гель	8.400	41	—	70.63	11.73	134	—	[56]
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	золь-гель	8.428	67.30	—	47.91	5.40	50.04	~154	[57]
$\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	самовозгорание	8.397	73.81	—	40.49	13.61	456.4	—	[58]
$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x=0.1 x=0.2 x=0.3 x=0.4	соосаждение	8.380 8.389 8.391 8.375	3 4 4 3	11.6 9.5 6.4 6.2	34.35 45.01 35.08 14.11	4.18 1.07 0.12 0	206 40.58 10.94 0	406 363 337 237	[59]
$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x=0.2 x=0.4 x=0.6	самовозгорание	8.38 8.41 8.44	—	—	—	22.5 12.5 5	400 225 95	~477 ~452 ~417	[37]
$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x=0.2 x=0.4 x=0.6 x=0.8	самовозгорание	8.297 8.300 8.231 8.240	69.30 63.00 63.00 60.26	0.27 0.30 0.42 0.50	91.36 73.94 45.64 57.09	24.56 7.24 11.30 0.634	269.30 88.84 202.98 60.34	—	[60]

Анализируя таблицу 1.4, можно отметить, что значительное число современных исследований посвящено ферритовым материалам, синтезированным химическими методами, такими как золь-гель, реакция самовозгорания и соосаждение. Несмотря на преобладание этих подходов, сохраняется определённый интерес к традиционной керамической технологии синтеза. Следует подчеркнуть, что при анализе работ различных научных групп отсутствует очевидная корреляция между структурой материала и его магнитными характеристиками. Вероятно, это обусловлено разнообразием применяемых способов контроля структурных параметров. Например, величина ОКР, определённая по формуле Шеррера, может значительно отличаться от значений, вычисленных методом построения диаграммы Вильямсона-Холла. Часто авторы публикаций недостаточно подробно раскрывают используемую экспериментальную методологию, что затрудняет сопоставление результатов.

Разброс намагниченности у материалов одного фазового состава объясняется влиянием размера частиц, дефектов структуры, степени замещения катионов и наличия примесей, что приводит к вариациям эффективности сверхобменного взаимодействия в различных образцах. Разбавление никелевых и кобальтовых ферритов катионами цинка (Zn^{2+}) оказывает существенный эффект на их намагниченность. Цинк обладает нулевым собственным магнитным моментом. Первоначально увеличение его концентрации приводит к росту магнитного момента вследствие уменьшения компенсации магнитных моментов в кристаллической решетке феррита. Тем не менее, начиная с определенной концентрации, магнитный момент начинает снижаться. Такое поведение обусловлено постепенным переходом основного типа сильного сверхобменного взаимодействия А-В к более слабому В-В [4]. Увеличение концентрации Zn^{2+} в составе НЦФ и КЦФ также уменьшает количество сверхобменных взаимодействий между соседними магнитными катионами (Fe^{3+} и Ni^{2+}/Co^{2+}), что уменьшает стабильность магнитного упорядочивания и тем самым приводит к уменьшению температуры Кюри. Значительный разброс по величине коэрцитивной силы, вероятно связан с зависимостью этого магнитного параметра от размера частиц. С

уменьшением размера частиц коэрцитивная сила достигает максимума вблизи критической величины, а затем снижается при переходе частицы в суперпарамагнитное состояние.

Также необходимо отметить, что во многих научных публикациях, рассматривающих структуру и магнитные свойства ферромагнитных материалов, уделяется недостаточное внимание измерениям температуры Кюри, хотя этот параметр проявляет высокую чувствительность к структурным характеристикам порошков. Например, в работах [44] и [45] обсуждается НЦФ состава $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированный керамическим методом, при этом разница между зарегистрированными температурами Кюри в этих работах достигает 88°C . Это явно указывает на влияние структурных особенностей полученных материалов, либо применённых методик контроля температуры Кюри.

Отдельно роль структуры в формировании магнитных свойств ферритов будет подробно рассмотрена в подразделе 1.4 настоящей диссертации.

1.3 Бариевые гексаферриты М-типа

1.3.1 Области применения

Открытие бариевого гексаферрита М-типа (БГФ) состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ произошло в 1950 году в рамках научных исследований, проводимых компанией Philips [61]. В 1952 году компания организовала его коммерческое производство под маркой Ferroxdure. Благодаря сочетанию высоких коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, коррозионной стойкости и низкой стоимости этот материал получил широкое распространение. В настоящее время гексаферриты М-типа являются наиболее востребованными и представляют наибольший практический интерес среди других бариевых ферритов с гексагональной структурой, таких как $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y-тип), $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (W-тип); $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Z-тип); $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ (X-тип); $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ (U-тип) [61].

В таблице 1.5 систематизированы основные области применения БГФ М-типа, охватывающие как традиционные, так и современные

высокотехнологичные сферы. Исторически эти материалы нашли широкое применение в производстве магнитных лент и носителей информации на основе жёстких дисков, что было обусловлено их высокой коэрцитивной силой и химической стабильностью. Однако с развитием твердотельных накопителей и цифровых технологий объёмы использования БГФ в данной нише существенно сократились.

Таблица 1.5 – Сферы применения БГФ

Состав	Применение	Ист.
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	фотокатализатор для разложения органических красителей	[62]
	устройства накопления энергии	[63]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$	постоянные магниты	[64]
$\text{BaFe}_{11.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{19}$	СВЧ-циркулятор	[65]
$\text{BaNd}_{0.04}\text{Fe}_{11.96}\text{O}_{19}$	микроволновое поглощение	[66]
$\text{BaCo}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}_{9.6}\text{O}_{19}$	диэлектрические резонансные антенны	[67]
$\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_x\text{Dy}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$	датчики магнитного поля, постоянные магниты, запоминающие устройства, катализаторы	[68]
$\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Ni}_y\text{O}_{19}$	фотокатализатор для удаления метилового зеленого	[69]
$\text{Ba}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Fe}_{11.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{19}$		[70]
$\text{BaTiCoMn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$	микроволновое поглощение	[71]

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений является использование порошкообразных форм БГФ для создания радиопоглощающих покрытий, способных эффективно подавлять электромагнитные помехи в диапазоне СВЧ. Актуальность таких покрытий возрастает в связи с повсеместным внедрением беспроводных систем связи, сетей 5G и интенсивным ростом плотности радиоэлектронной аппаратуры, требующей надёжной электромагнитной совместимости и снижения уровня паразитных излучений. Значительный потенциал имеет также применение БГФ-порошков в экологически

ориентированных технологиях. На их основе разрабатываются фотокаталитические системы для деструкции устойчивых органических загрязнителей – в частности, синтетических красителей, широко используемых в текстильной промышленности и плохо поддающихся биохимической очистке. Магнитная природа БГФ позволяет не только каталитически разлагать токсичные соединения под действием видимого света, но и легко отделять катализатор из реакционной среды внешним магнитным полем, что существенно упрощает его повторное использование. В этой связи современная стратегия исследований направлена на целенаправленное легирование БГФ катионами различных металлов (Al^{3+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} и др.), позволяющее модифицировать их структурные, магнитные и каталитические характеристики в широком диапазоне.

1.3.2 Кристаллическое строение

Структура БГФ состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (М-тип) изоморфна структуре минерала магнетоплюмбита. У всех гексаферритов идентичны параметры элементарной ячейки в базовой плоскости ($a=b \approx 5.9 \text{ \AA}$), однако существенно различается параметр c (для М-типа он составляет порядка $23.2 \text{ \AA}$). Структура кристаллической решётки БГФ приведена на рисунке 1.4. Катионы Fe^{3+} занимают пять позиций Уайкоффа:

- $2a$, $12k$, $4f_2$ – три октаэдрические позиции;
- $4f_1$ – тетраэдрическая позиция;
- $2b$ – тригонально-бипирамидальная позиция.

Ячейку гексагональных ферритов удобно представлять в виде системы шпинельных ($S = \text{Fe}_6^{3+} \text{O}_8^{2-}$) $^{2+}$ и гексагональных ($R = \text{Me}^{2+} \text{Fe}_6^{3+} \text{O}_{11}^{2-}$) $^{2-}$ блоков [4]. Для ферритов М-типа структуру в таком виде можно записать как SRS^*R^* или RSR^*S^* , где блоки R^* и S^* получены путём разворота блоков S и R на 180° относительно вертикальной оси c .

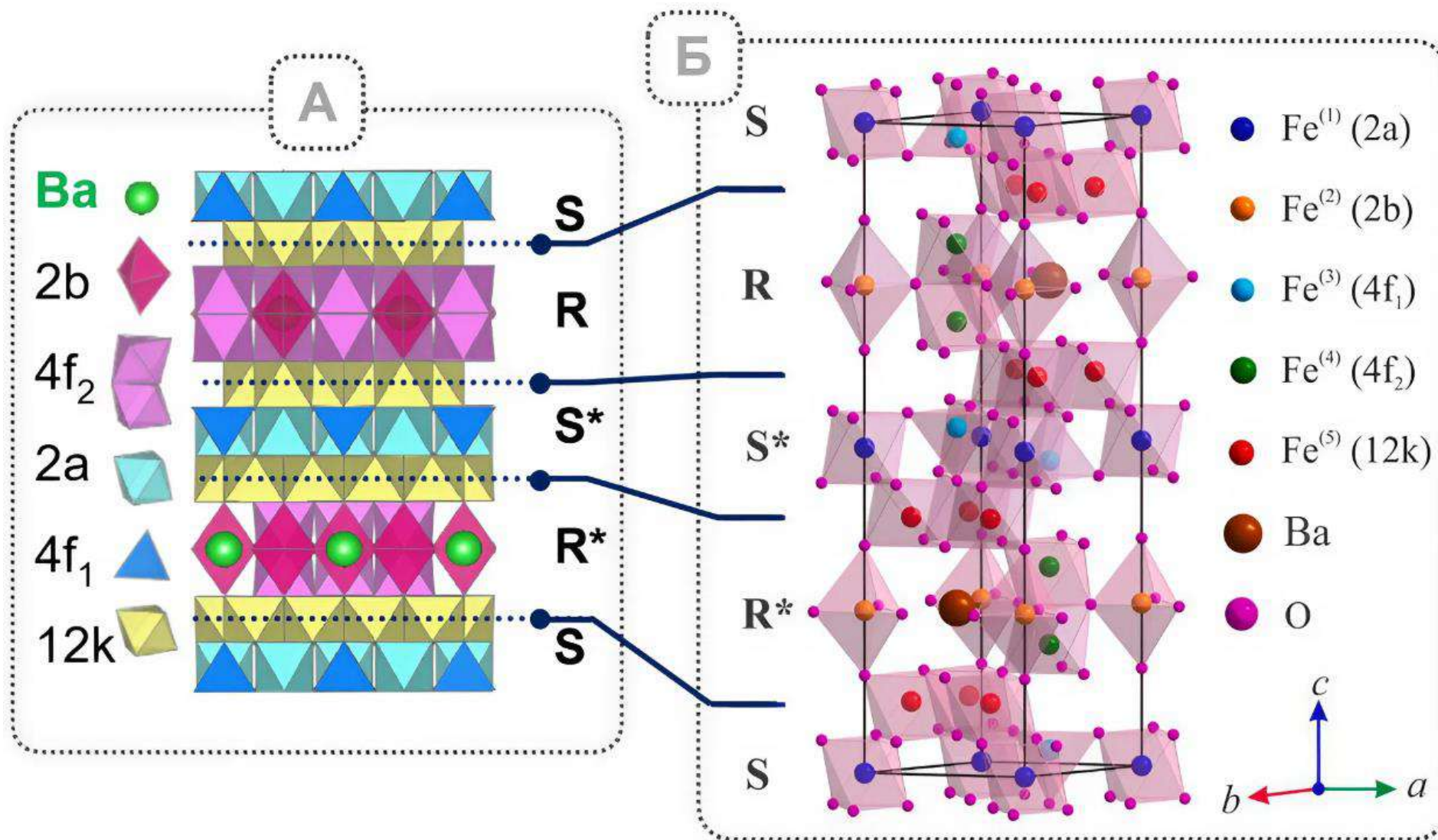


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура БГФ типа М:

А – представление через структуру SRS*R* [72]; Б – элементарная ячейка в общем виде [73]

1.3.3 Магнитные свойства

При нормальных условиях БГФ типа М ферримагнитны (рис. 1.5). Направления магнитных моментов совпадают с направлением оси c , что объясняет одноосную магнитную анизотропию у ферритов данной структурной группы. Система моментов $12k, 2a, 2b$, обратная параллельная системе $4f_1, 4f_2$, оказывает положительный вклад на результирующий момент решётки:

$$M_{\Sigma} = (M_{12k} + M_{2b} + M_{2a}) - (M_{4f_1} + M_{4f_2}), \quad (1.4)$$

где M_{Σ} – результирующий момент решётки, μ_B ;

$M_{12k}, M_{2b}, M_{2a}, M_{4f_1}, M_{4f_2}$ – суммарные моменты катионов, лежащих в позициях Уайкоффа $12k, 2b, 2a, 4f_1, 4f_2$ соответственно, μ_B .

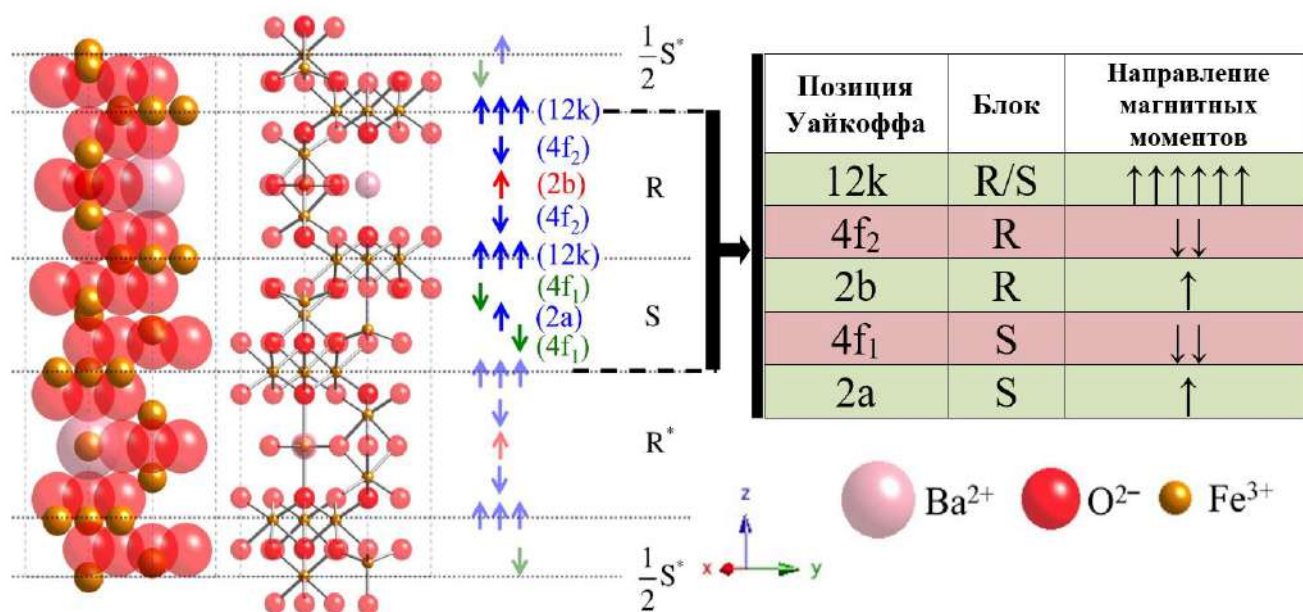


Рисунок 1.5 – Магнитная структура БГФ типа М (адаптировано из [74])

Таблица 1.6 демонстрирует современные сведения о магнитных характеристиках БГФ. Среди образцов, обладающих идентичным фазовым составом, обнаруживаются существенные вариации магнитных характеристик. Подобная закономерность была зафиксирована ранее в ходе анализа научной литературы, посвящённой исследованию феррошпинелей. Размер кристаллитов БГФ, подобно феррошпинелям, существенно зависит от метода синтеза. Например, золь-гель метод позволяет получать нанокристаллиты в широком диапазоне размеров (~28–83 нм), в то время как керамический метод способствует

формированию гораздо более крупных кристаллитов (149 нм). Однако в отличие от феррошпинелей, параметры решётки БГФ для стехиометрического состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ демонстрируют высокую стабильность ($a \approx 5.885\text{--}5.893 \text{ \AA}$, $c \approx 23.150\text{--}23.240 \text{ \AA}$) независимо от метода получения, что может указывать на высокую структурную устойчивость гексаферритной фазы М-типа.

В целом магнитные свойства БГФ проявляют слабую зависимость от размеров кристаллитов и величин ОКР. При этом важно подчеркнуть, что измерения этих структурных параметров выполнялись разнообразными методиками обработки данных рентгеновской дифрактометрии, среди которых наиболее распространены метод Шеррера и построение диаграммы Вильямсона-Холла, что существенно затрудняет сопоставление полученных экспериментальных данных.

БГФ классифицируется как магнитотвёрдый материал с высокой коэрцитивной силой, обусловленной особенностями его кристаллической структуры. Вследствие этого, даже для наноразмерных образцов БГФ, синтезированных золь-гель методом, значения коэрцитивной силы достигают весьма значительных величин – порядка 2.5–5.3 кЭ.

Замещение ионов железа на немагнитные катионы (In^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Gd^{3+}) в кристаллической решётке БГФ приводит к ослаблению сверхобменных взаимодействий между магнитными подрешётками, что проявляется в снижении температуры Кюри ферритового материала. Данный эффект объясняется тем, что немагнитные ионы, занимая позиции железа, разрывают цепочки обменных связей $\text{Fe}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Fe}$, уменьшая суммарную энергию магнитного упорядочения. При этом температура Кюри оказывается крайне чувствительной даже к небольшим концентрациям замещающих катионов, что делает её информативным диагностическим параметром.

Таблица 1.6 – Магнитные и структурные характеристики БГФ

a – параметр решётки; L – размер областей когерентного рассеяния / размер кристаллита; ε – величина микронапряжений; M_S – удельная намагничённость насыщения; M_R – удельная остаточная намагничённость; H_C – коэрцитивная сила; T_C – температура Кюри

Состав	Метод получения	$a=b$, Å	c , Å	L , нм	$\varepsilon \times 10^{-3}$	M_s , А·м ² /кг	M_r , А·м ² /кг	H_C , кЭ	T_C , °С	Ист.
BaFe ₁₂ O ₁₉	золь-гель	5.889	23.209	49.4	–	60.8	30.60	5.32	–	[75]
BaFe ₁₂ O ₁₉	золь-гель	5.885	23.150	82.9	–	56.9	28.54	4.48	450	[76]
BaFe ₁₂ O ₁₉	золь-гель	5.892	23.183	29	–	77.54	36.02	2.5	450	[77]
BaFe ₁₂ O ₁₉	керамический	5.8908	23.2081	–	–	69.01	25.2	≈0.5	448	[78]
BaFe ₁₂ O ₁₉	золь-гель	5.889	23.203	–	3.15	53.98	35.13	2.463	–	[79]
BaFe ₁₂ O ₁₉	золь-гель	5.8928	23.2094	37	–	67.24	–	5.3876	–	[80]
BaFe ₁₂ O ₁₉	золь-гель	5.866	23.16	56	0.2	60.40	31.96	4.32032	–	[81]
BaFe _{12-x} Gd _x O ₁₉ x=0 x=0.1 x=0.3	золь-гель	5.893 5.894 5.893	23.240 23.201 23.192	39 38 36	–	68.21 64.23 63.38	33.6 31.6 30.8	3.2 4.2 4.3	–	[82]
BaZn _x Zr _x Fe _{12-2x} O ₁₉ x=0.1 x=0.3 x=0.7	керамический	5.895 5.902 5.918	23.227 23.287 23.437	149 104 69	–	69.87 71.00 61.45	34.66 30.83 18.54	4.12 1.45 0.32	–	[83]
BaFe _{11.9} Me _{0.1} O ₁₉ Me=In Me=Al Me=Ga Me=Sc	керамический	5.595 5.890 5.892 5.892	23.217 23.197 23.201 23.224	–	–	–	–	–	422 432 386 435	[84]

1.4 Контроль и диагностика структурных свойств ферритов

1.4.1 Микронапряжения и размерные структурные параметры

Для понимания роли структуры в формировании магнитных свойств ферритов важно чётко определить несколько понятий, связанных с внутренней организацией поликристаллического материала (табл. 1.7). На рисунке 1.6 в схематическом виде представлено соотношение между основными размерными структурными параметрами. Важно отметить, что в научной литературе широко применяется практика отождествления размера кристаллита с величиной ОКР [85], полученной с помощью рентгенографических методов, например, по формуле Шеррера [86] или с применением построения Вильямсона-Холла [87]. Тем не менее, большинство реальных кристаллитов характеризуются присутствием граничных дефектов, делающих точное совпадение этих размеров маловероятным.

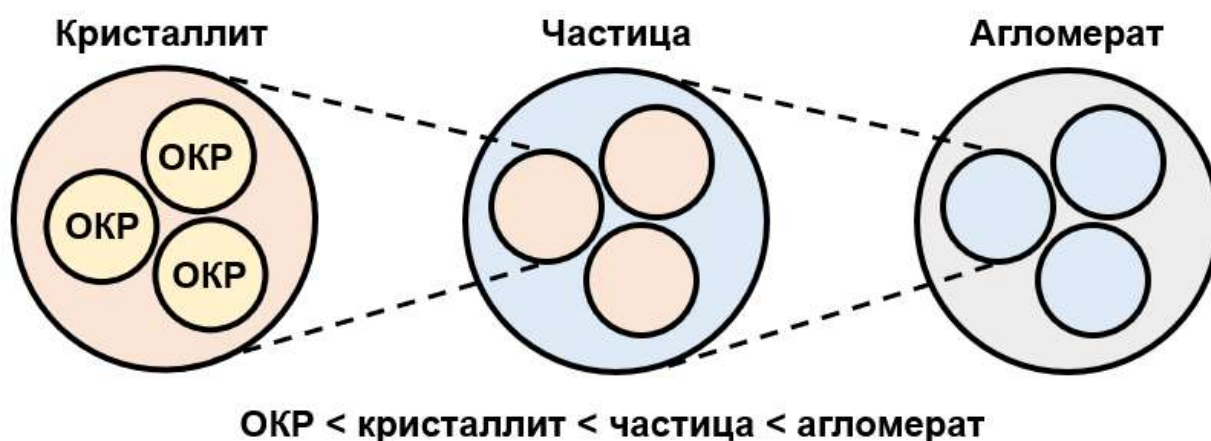


Рисунок 1.6 – Соотношение структурных параметров поликристаллов

Помимо рассмотренных размерных структурных параметров, значительную роль в определении функциональных свойств материалов играют локальные напряжения. Микронапряжения, также известные как напряжения второго рода, – это механические напряжения, возникающие в объёме кристаллита или около границ кристаллитов в поликристаллических материалах. Такие напряжения возникают вследствие неравномерного распределения дефектов, таких как дислокации, посторонние включения или неравновесные состояния решётки.

Таблица 1.7 – Ключевые структурные параметры порошковых материалов и методы их контроля

Параметр	Определение	Методы контроля
Кристаллит	отдельный фрагмент кристаллической фазы в поликристалле, имеющий собственную ориентацию и ограниченный границами соседних кристаллитов; может содержать небольшие дефекты (дислокации, вакансии, примеси)	Сканирующая электронная микроскопия: высококачественная визуализация поверхности образца позволяет установить внешние очертания кристаллитов и их размеры
Область когерентного рассеяния	область кристаллита, проявляющая свойство когерентного рассеяния электромагнитного излучения и характеризующая зону внутри кристаллита, свободную от серьёзных дефектов	Рентгеновская дифрактометрия: расчёт ширины дифракционных линий, зависящей от размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений Просвечивающая электронная микроскопия: обеспечивает прямое наблюдение тонких срезов образца толщиной всего в несколько десятков нанометров, показывая размеры областей регулярного строения
Частица	отдельная гранула или фракция порошка, сформированная в процессе его изготовления; частицы могут содержать один или несколько кристаллитов	Оптическая микроскопия: уместна для анализа крупных частиц и агломератов (микронного диапазона), но не способна обеспечить высокое разрешение для более мелкодисперсных систем Сканирующая электронная микроскопия: позволяет детально рассмотреть внешнюю поверхность частиц и агломератов
Агломерат	образования, возникающие в результате объединения мелких частиц в крупные кластеры посредством адгезионных сил или химических реакций	Лазерная дифракция: основана на способности частиц рассеивать свет под разными углами в зависимости от их размера Метод Брунауэра-Эммета-Теллера: оценка площади поверхности материала проводится путём измерения количества азота, адсорбированного на поверхности образца; площадь поверхности обратно пропорциональна среднему размеру частиц

Ключевыми факторами, определяющими магнитные свойства ферритов и других магнитных материалов, являются характеристики минимального масштаба: структура кристаллической решётки, размер областей когерентного рассеяния и внутреннее напряжение в кристаллитах. Хотя макроскопические параметры (размер и форма частиц/агломератов) важны и воздействуют на магнитные свойства [88], их происхождение и характер во многом зависят именно от особенностей кристаллического строения. Например, в гексагональной решетке БГФ (см. подраздел 1.3) минимальные энергии анизотропии расположены вдоль оси c , а максимальные – перпендикулярно ей. И именно вследствие этого, частицы стремятся принять вытянутую форму вдоль оси c , приобретая характерную пластинчатую конфигурацию. Среди важнейших методов контроля базовых кристаллографических свойств материала ведущее место занимает рентгенофазовый анализ, позволяющий количественно оценивать параметры кристаллической решётки, размеры ОКР и уровни микронапряжений.

1.4.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это широко используемый метод диагностики кристаллической структуры и фазового состава материалов. Метод основан на получении и обработке рентгенограммы, которая формируется в результате дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке исследуемого материала [89].

Рисунок 1.7а иллюстрирует основное условие возникновения дифракционной картины – условие Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1.5)$$

где n – порядок дифракции (целое число);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

d – межплоскостное расстояние в кристалле;

θ – угол падения луча на плоскости кристалла.

На рисунке 1.7б показана типичная картина дифракции рентгеновских лучей, а рисунок 1.7в демонстрирует систему параметров, извлекаемых из профиля рентгенограммы на примере одиночного пика:

- абсолютная интенсивность (I_{abs}) – значение интенсивности в максимуме отражённого сигнала;
- интегральная интенсивность (I_{int}) – суммарная площадь под профилем дифракционного пика, характеризующая общее количество рассеянных фотонов данным кристаллическим фазовым компонентом;
- положение центра тяжести пика (θ) – угловое положение максимального значения интенсивности;
- полная ширина на половине максимальной интенсивности (FWHM, Full Width at Half Maximum) – мера ширины пика, определяемая разностью между углами θ , соответствующими половинной высоте пика;
- интегральная полуширина (β) – отношение интегральной интенсивности пика к его абсолютной интенсивности.

Среди всех подходов к обработке дифрактограмм особое внимание заслуживает метод полнопрофильного анализа, предложенный голландским физиком Хьюго Ритвельдом в середине XX века [90, 91]. При уточнении методом Ритвельда используется цифровая рентгенограмма, содержащая значения интенсивности дифракционной картины в зависимости от угла 2θ в дискретных точках. N дискретных значений интенсивности описываются с помощью модельной функции, зависящей от количества уточняемых параметров M ($M \ll N$):

$$y_{calc} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (1.6)$$

где y_{calc} – теоретическое (расчётное) значение интенсивности;

s – фактор шкалы;

$LPG(2\theta_{hkl})$ – фактор влияния геометрии эксперимента (LPG: Lorentz factor + Polarization + Geometry);

M_{hkl} – фактор повторяемости плоскости;

$|F_{hkl}|^2$ – структурный фактор рефлекса;

F_{prof} – профильная структура рефлекса;

P_{hkl} – текстурный параметр плоскости;

A – фактор поглощения;

Y_{bi} – интенсивность фона.

Основная функция метода Ритвельда (1.6) устанавливает общий алгоритм расчета интенсивностей профиля дифрактограммы. Однако отдельные рефлексы (пики) удобнее описывать специализированными аппроксимирующими функциями, представленными в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Аппроксимирующие функции для описания рефлексов

Функция	Параметры	Описание
Функция Гаусса $f_G(x) = A \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$	A – амплитуда (максимальная высота пика); x_0 – центр пика; σ – стандартное отклонение, характеризующее ширину пика	Простейшая функция для аппроксимации симметричных профилей
Функция Лоренца $f_L(x) = \frac{A}{(x-x_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$	A – амплитуда (максимальная высота пика); x_0 – центр пика; Γ – полная ширина на половине высоты (FWHM)	Асимметричная функция с резко выраженными плечами и длинным "хвостом". Хорошо подходит для островеишинных пиков
Псевдолойт $f_{PV}(x) = (1-\eta) \cdot f_G(x) + \eta \cdot f_L(x)$	η – весовой коэффициент, определяющий вклад Гауссового и Лоренцевского компонентов	Смешанная функция, представляющая собой линейную комбинацию функций Гаусса и Лоренца. Наиболее часто применяется на практике
Функция Пирсона VII $f_{P-VII}(x) = B \cdot \left[1 + \left(\frac{x-x_0}{w} \right)^2 \right]^{-v}$	B – масштабирующая константа, x_0 – центр пика, w – ширина пика, v – индекс формы, регулирующий крутость спада.	Гибкая функция, способная варьировать форму пика путём подбора показателя степени v

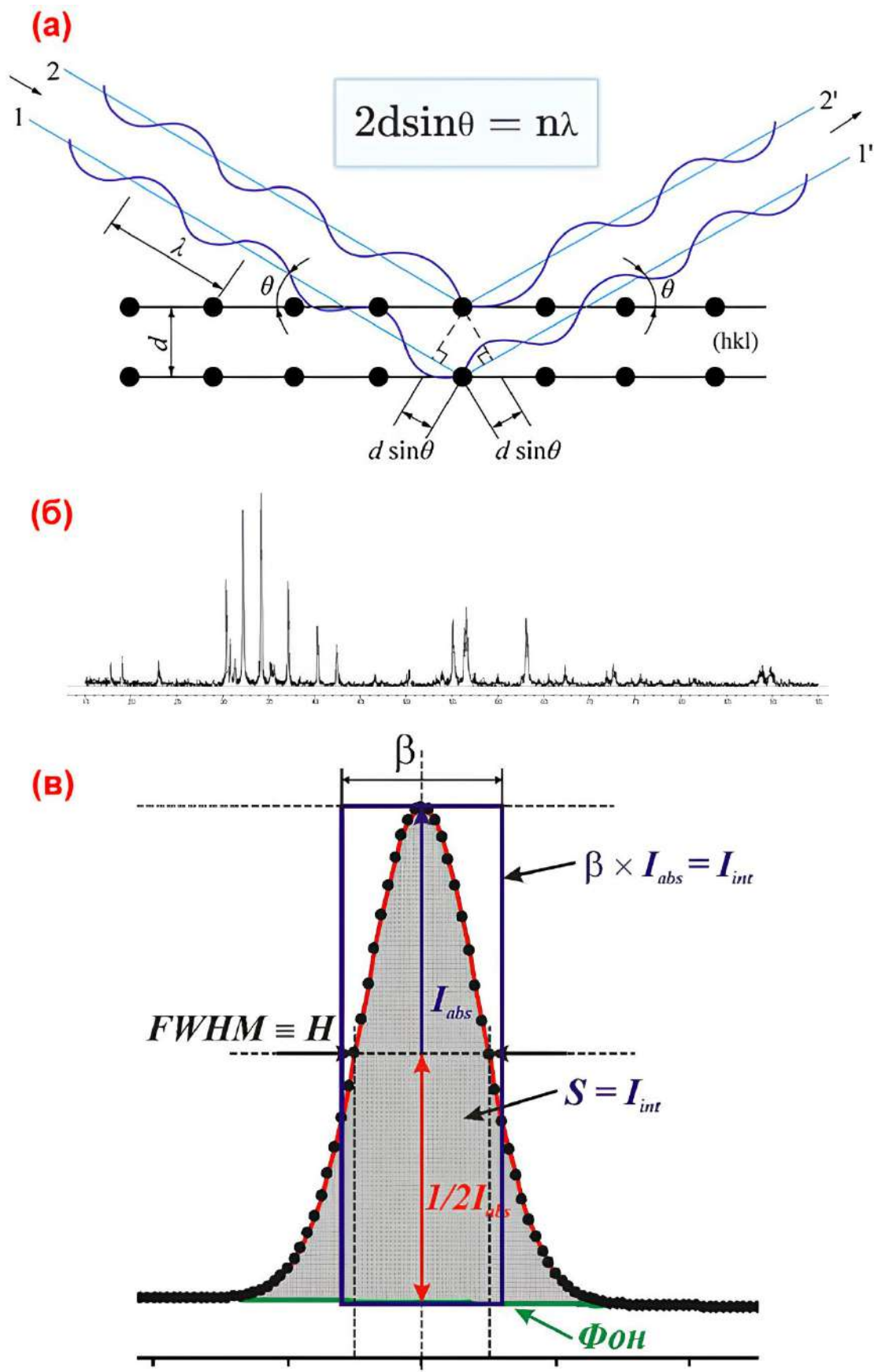


Рисунок 1.7 – Элементы рентгеновской дифрактометрии:
 а – условие Брэгга [89]; б – типичная дифракционная картина;
 в – параметры отдельного дифракционного рефлекса [92]

При профильном анализе по методу Ритвельда также обязательно вводят дополнительную функциональную зависимость аппаратного уширения, используя эмпирическую формулу Кальотти [93]:

$$\beta_{instr}^2(\theta) = U \cdot \operatorname{tg}^2 \theta + V \cdot \operatorname{tg} \theta + W, \quad (1.7)$$

где $\beta_{instr}^2(\theta)$ – полное инструментальное уширение,

U , V , W – уточняемые параметры, характеризующие приборную составляющую.

Степень соответствия экспериментального и теоретического профилей дифрактограммы можно аналитически оценить с помощью факторов расходимости (R -факторов), представленных в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Факторы расходимости

Фактор	Формула	Обозначения
R_p профильный	$R_p = \frac{\sum_i y_i - y_{ci} }{\sum_i y_i} \times 100\%$	y_i – экспериментальная интенсивность в i -й точке; y_{ci} – рассчитанная (теоретическая) интенсивность в той же точке;
R_{wp} профильный- взвешенный	$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \times 100\%$	$w_i = 1/\sigma_i^2$ – вес i -й точки, обратный квадрату её стандартной погрешности σ_i ;
R_{exp} ожидаемый- взвешенный	$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \times 100\%$	N – общее число точек профиля; P – число уточняемых параметров (свобода модели)

Определение микроструктурных параметров на практике часто совмещают с уточнением структуры по методу Ритвельда для получения более полной информации о структуре исследуемых материалов. На уширение рефлексов влияет не только инструментальный фактор, который позволяет учесть зависимость Кальотти (1.7), но и внутренние свойства образца, такие как размер ОКР и величина микронапряжений.

Вклад ОКР может быть описан формулой Шеррера:

$$\beta = \frac{\lambda K_{\beta}}{L \cos \theta}, \quad (1.9)$$

где L – величина ОКР, нм;

λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

K_{β} – константа Шеррера.

Микронапряжения определяют методом Стокса–Вильсона:

$$\beta = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta \quad (1.10)$$

где ε – максимальная деформация;

Формулы (1.9) и (1.10) позволяют определить либо размер ОКР, либо величину микронапряжений, но только в тех случаях, когда уширение дифракционных линий обусловлено исключительно одним из этих факторов. Разделение вкладов этих факторов возможно с применением построения Вильямсона–Холла. Данный метод заключается в построении графика зависимости величины $\beta \cos \theta$ от $4 \sin \theta$ для наиболее интенсивных дифракционных рефлексов. Аппроксимация этого графика линейной функцией позволяет определить две важные характеристики:

- угол наклона полученной прямой прямо пропорционален величине микронапряжений;
- значение ординаты в точке пересечения прямой с осью Y обратно пропорционально среднему размеру ОКР.

Таким образом, этот метод обработки данных позволяет разделить вклады размеров ОКР и микронапряжений в уширение дифракционных пиков для проведения дальнейших анализов.

1.4.3 Модификация структурных свойств материалов

Структура оказывает важное влияние не только на магнитные свойства, но и на широкий спектр других функциональных характеристик материалов. Например, уменьшение размеров кристаллитов способствует росту оптической ширины запрещённой зоны, что отмечается в работе [94] при обсуждении оптических

свойств БГФ, полученных методом спектроскопии ультрафиолета и видимого света. Другое исследование [95] продемонстрировало, что увеличение среднего размера частиц БГФ вызывает рост тангенса угла потерь, усиливая поглощающую способность материала в микроволновой области спектра. В данной работе также подчеркивается, что управление размером частиц может играть ключевую роль в контроле абсорбционных характеристик феррита на микроволновых частотах, выступая альтернативой легированию различными добавками. Таким образом, контролируемое варьирование микроструктуры открывает путь к созданию материалов с заданными функциональными характеристиками, пригодных для широкого круга практических применений.

В таблице 1.10 приведены наиболее известные методы модификации структуры материалов. Применительно к порошковым материалам шаровые мельницы заняли лидирующее положение среди всех других технологий благодаря своей универсальности, масштабируемости и простоте эксплуатации. На рисунке 1.8 показаны основные типы движения размольной гарнитуры этих устройств. Подавляющее большинство шаровых мельниц функционирует с использованием вращательного движения.

Одной из главных областей использования данного оборудования является механоактивация исходных порошков, позволяющая ускорить процесс ферритизации. Помимо этого, шаровые мельницы активно применяются для целенаправленного изменения структуры уже синтезированных ферритовых порошков. На примере исследовательских работ, представленных в таблице 1.11, можно наблюдать широкий диапазон используемых на практике частотно-временных режимов измельчения.

Таблица 1.10 – Методы модификации структуры материалов

Метод	Описание	Преимущества	Недостатки	Ист.
Механическое измельчение в шаровых мельницах	Процесс измельчения происходит за счет ударов шаров и истирания, что позволяет снизить размеры частиц вплоть до субмикронного и нанодиапазона	– доступность и широкая распространённость; – простота эксплуатации; – возможность переработки больших объемов материала	– загрязнение порошка продуктами истирания шаров; – возможный перегрев материала	[96]
Механическое измельчение в ножевых мельницах	Процесс измельчения производится путем резки и размола частиц специальными лезвиями или ножами. Больше используется для грубых или мягких материалов, крупнодисперсных порошковых систем.	– быстрое измельчение крупных частиц; – недорогая аппаратура	– большой износ лезвий и, как следствие, загрязнение измельчаемого порошка	[97]
Ультразвуковая обработка	Метод основан на передаче высокочастотных акустических колебаний в среду, содержащую порошок. Энергия ультразвука создаёт колебания и пульсации, что приводит к разрушению частиц и измельчению порошка.	– чистота и стерильность процесса (невозможно загрязнение порошка); – безопасность и экологичность процедуры	– низкая эффективность (пригоден для разрушения слабосвязанных агломератов); – ограниченная производительность	[98]
Термическая обработка (отжиг / спекание)	Контролируемый нагрев порошка для изменения его микроструктуры: снятие напряжений, рекристаллизация, рост кристаллитов	– однородность структуры по всему объёму	– риск нежелательного укрупнения частиц; – высокие энергозатраты; – требует точного подбора режима для каждого материала	[99]
Радиационное облучение	Воздействие на порошок потоками высокоэнергетических частиц (гамма-кванты, электроны, ионы) для создания дефектов кристаллической решетки, инициирования химических реакций или изменения морфологии поверхности	– отсутствие загрязнения; – возможность обработки любых материалов	– высокая стоимость и сложность оборудования; – необходимость строгих мер радиационной безопасности	[100]

Таблица 1.11 – Режимы работы шаровых мельниц при механоактивации и измельчении порошковых материалов

Вид обработки	Измельчаемый материал	Шаровая мельница	Частота, об/мин	Время, мин	Шары	Весовое отношение шаров к порошку	Среда	Ист.
механоактивация	$\text{NiO} - \text{Zn} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (получение $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x=0.36, 0.5, 0.64$)		600	1800	сталь Ø18 мм	10:1	аргон	[101]
	$\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (получение $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x=0, 0.2 \dots 1$)	Fritsch Pulverisatte-5	100	180	сталь Ø10 мм	20:1		[102]
	$\text{CoO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ (получение $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$, $x=0.2, 0.4 \dots 0.8$)	HEM PW 1000di		300		1:1	этанол	[103]
	$\text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (получение $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)		250	300	диоксид циркония	16:1		[104]
	$\text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (получение $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)	Retsch PM 100	250	240 – 960		8:1	ацетон	[105]
измельчение	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$		600	180 – 540	карбид вольфрама	8:1	дист. вода	[106]
	MgFe_2O_4	Fritsch Pulverisatte-6	650	60 – 1320	агат Ø10 мм	14:1	воздух	[107]
	ZnFe_2O	Retsch PM 400	275	3000	сталь	10:1		[108]
	CoFe_2O_4	Fritsch Pulverisatte-4	1400	20 – 600	карбид вольфрама Ø10 мм	40:1		[109]
	CuFe_2O_4	Retsch PM 400	275	300 – 2400	сталь Ø10 мм	10:1		[110]

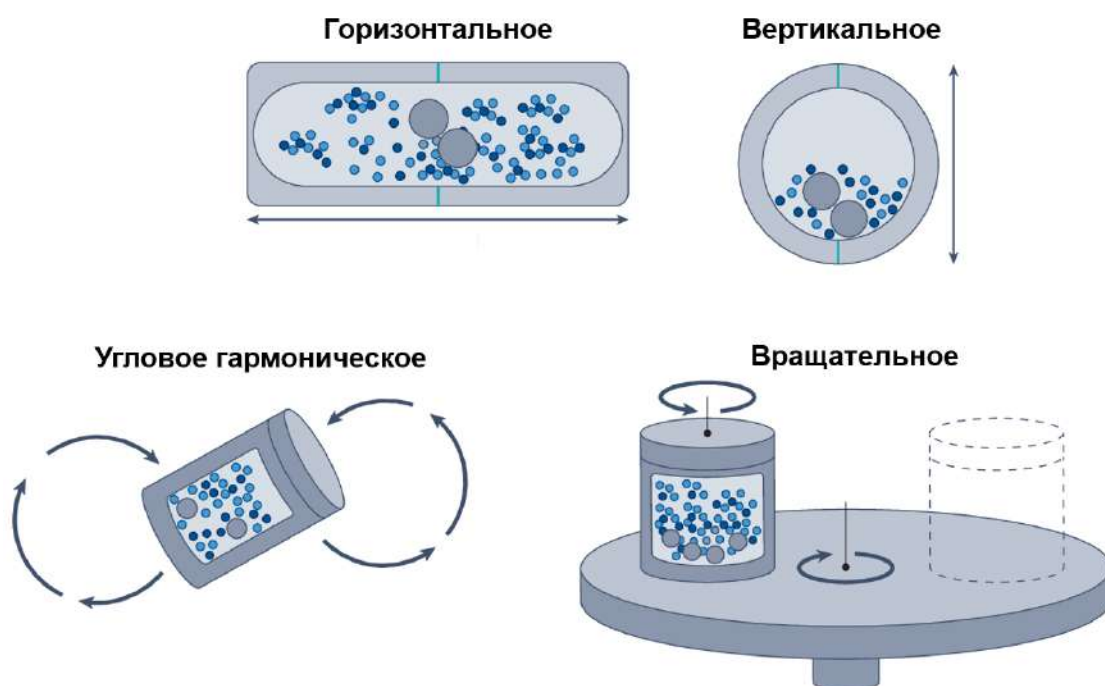


Рисунок 1.8 – Типы движения размольной гарнитуры шаровых мельниц
(адаптировано из [111])

Анализируя представленные в таблице 1.11 данные, можно заключить, что в подавляющем большинстве работ применяются достаточно низкие значения энергетических показателей измельчения. В частности, в работе [105] было продемонстрировано, что механохимическое активирование смеси $\text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при частоте вращения барабана 250 об/мин за время, не превышающее 12 часов, позволило сформировать чистую фазу БГФ при последующем синтезе в печи. Вместе с тем, длительное измельчение (более 12 часов) приводило к нежелательной агломерации частиц, ухудшая качество конечного продукта. В работе [101] отмечается, что агломерацию частиц вызывает в первую очередь выделяющееся тепло от реакции измельчаемых порошков. Появление крупных агломератов наблюдается и при непосредственном измельчении синтезированных ферритов. Например, в работе [109] показано, что при измельчении порошка CoFe_2O_4 его удельная площадь поверхности снижается с 96.5 до 59.4 м²/г. Для предотвращения агломерации частиц многие исследователи применяют влажное измельчение, а также используют различные поверхностно-активные вещества.

В [106] отмечается, что механическое измельчение не изменяет монофазность и распределение катионов в составе $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, но серьезно воздействует на

структурные параметры. В частности, размер ОКР образцов постепенно уменьшался с 70 до 45 нм при увеличении времени измельчения с 3 до 9 часов. В [107] отмечается, что механическое измельчение порошков феррита MgFe_2O_4 приводит к аморфизации его кристаллической структуры, обусловленной как уменьшением размера кристаллитов, так и повышением внутренних напряжений. На примере феррита CuFe_2O_4 из работы [110] показано, что процесс измельчения вызывает увеличение плотности дефектов, которые были выявлены с помощью рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Анализ литературных данных показывает, что измельчение в шаровых мельницах позволяет улучшать реакционную способность и модифицировать структуру порошковых материалов. Это открывает возможность для целенаправленного формирования свойств ферритов, востребованных в различных областях применения с помощью контролируемых серий помолов.

1.4.4 Влияние структуры на магнитные свойства ферритов

Уменьшение размера ОКР повышает долю высокоэнергетичных границ с повышенной концентрацией дефектов, что ухудшает сверхобменные взаимодействия и снижает намагниченность и температуру Кюри ферритовых материалов. В качестве примера можно сравнить данные по температурам Кюри НЦФ, обладающих разными значениями ОКР (рис. 1.9). Примечательна также работа [112], в которой получены кривые намагничивания БГФ типа М, отличающихся по размерам ОКР из-за различной температуры синтеза (рис. 1.10): 700°C (57 нм), 1000°C (118 нм) и 1100°C (150 нм). В образце, полученном при 700°C, обнаружены паразитные фазы (14 % Fe_2O_3 и 3 % BaFe_2O_4). Два других образца гомогенны по фазовому составу (100% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), однако намагниченность у феррита с наибольшим размером ОКР существенно выше. Похожие закономерности в целом можно проследить по данным, представленным в ранее приведённых работах (см. таблицы 1.4 и 1.6). Хотя традиционно считается, что уменьшение размера ОКР приводит к снижению намагниченности, существуют

исключения. Иногда ферриты с крупными областями ОКР проявляют меньшие значения намагниченности по сравнению с материалами, имеющими мелкие ОКР. Такие аномалии могут быть обусловлены воздействием других факторов, в первую очередь высокими уровнями микронапряжений, которые нередко остаются вне поля зрения исследователей.

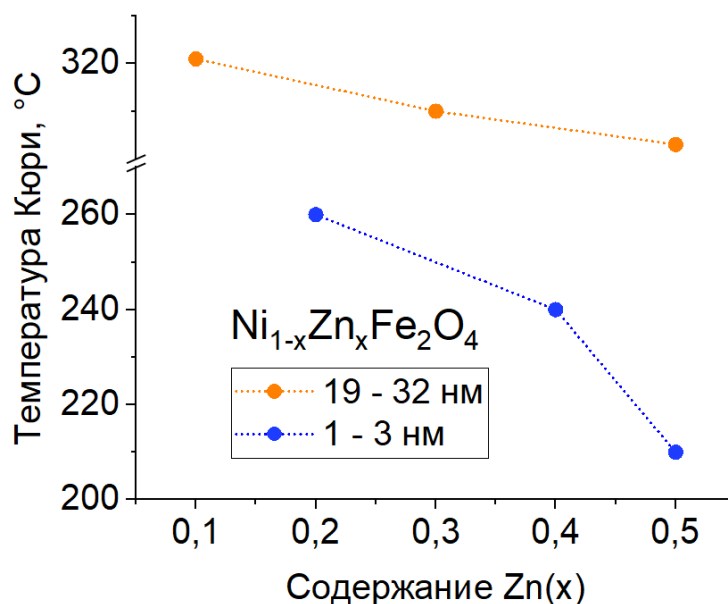


Рисунок 1.9 – Влияние размера ОКР на температуру Кюри НЦФ [113, 114]

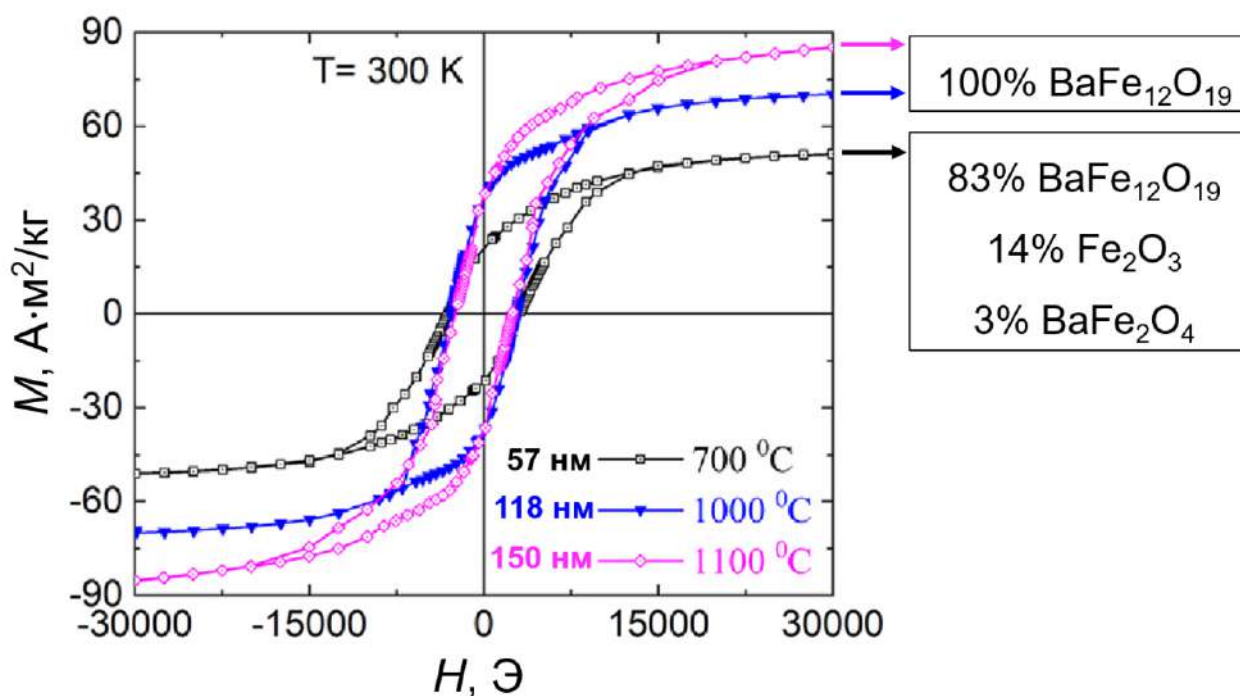


Рисунок 1.10 – Кривые намагниченности БГФ, отличающихся размером ОКР, адаптировано из [112]

В работе [115] при изучении феррита $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ было экспериментально установлено, что зависимость намагниченности насыщения от обратного значения среднего размера наночастиц ($1/D$) является линейной (рис. 1.11). Авторы указывают, что при уменьшении размера частиц, доля ионов, находящихся на поверхности, существенно возрастает относительно их общего числа. Эти поверхностные ионы имеют менее симметричное окружение по сравнению с ионами внутри кристаллита, что снижает общую степень магнитного порядка и, как следствие, величину намагниченности.

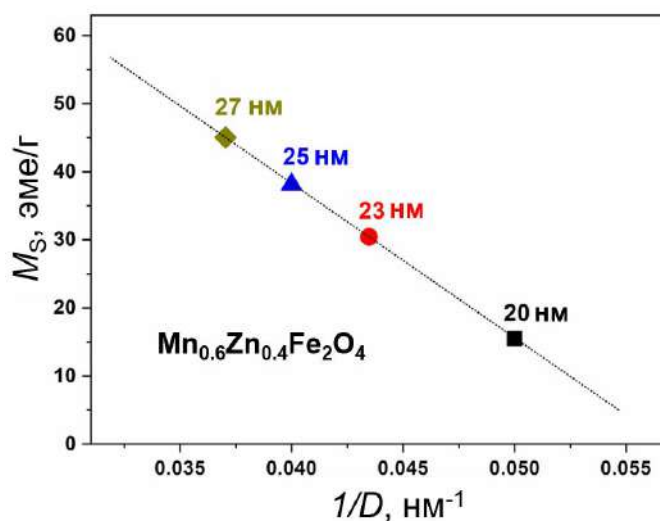


Рисунок 1.11 – Зависимость намагниченности насыщения от обратного значения размера наночастиц ($1/D$) феррита $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ([115])

Исследование наночастиц $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных золь-гель методом и отожжённых при различных температурах (200 – 900 °C) отражено в работе [116]. Основные данные по структурно-магнитным свойствам содержатся в таблице 1.12. Использование нескольких аналитических методик (метод вибрационной магнитометрии, электрон-спиновая резонансная спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия) позволило провести разделение на составляющие ферримагнитной, суперпарамагнитной и парамагнитной фаз в полученных образцах. В целом интерпретация наблюдаемых изменений магнитных характеристик образцов с различными структурными особенностями находится в полном соответствии с положениями, изложенными в ранее упомянутых исследованиях.

Таблица 1.12 – Структурные и магнитные характеристики феррита $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [116]

T_c – температура спекания; L – размер кристаллита; ε – величина микронапряжений; M_s – удельная намагниченность насыщения; H_c – коэрцитивная сила; t – толщина магнитно-неактивного слоя; **FM**, **SPM**, **PM** – ферри-, суперпара- и парамагнитная фаза, соответственно

$T, ^\circ\text{C}$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon \times 10^{-3}$	$M_s, \text{эме/г}$	$H_c, \text{кЭ}$	$t, \%$	Концентрация фаз, %		
						FM	SPM	PM
200	5	5.52	25.6	128	14.4	56.41	37.26	6.37
300	9	4.95	28.9	99	5.54	60.16	31.75	8.09
500	14	3.68	34.8	53	4.8	63.29	28.06	8.65
700	25	1.47	40.0	49	2.77	66.23	23.67	10.10
900	35	1.02	43.7	31	1.89	73.75	20.73	5.51

Согласно модели Стонера-Вольфарта [117], существует критический размер частицы, при котором коэрцитивная сила достигает своего максимального значения, соответствуя постепенному переходу материала в суперпарамагнитное состояние [118]. При превышении этого размера начинается уменьшение коэрцитивной силы из-за изменения механизма намагничивания с доменного вращения на движение доменной стенки. В частности, в работе [119] продемонстрировано (рис. 1.12), что в феррите $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при среднем размере частиц около 450 нм коэрцитивная сила достигает максимума, после чего снижается с дальнейшим увеличением размера.

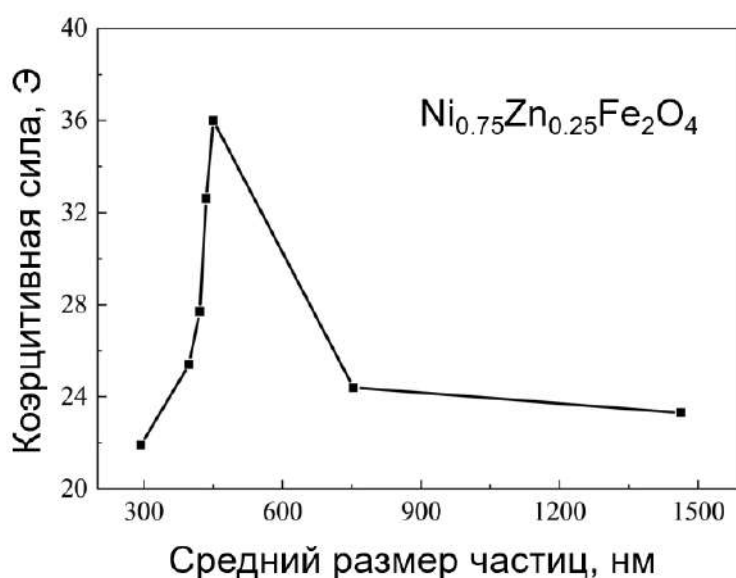


Рисунок 1.12 – Влияние размера частиц на коэрцитивную силу НЦФ состава $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [119]

1.5 Термомагнитометрический метод контроля

Помимо классических методов контроля магнитных свойств, таких как вибрационная и импульсная магнитометрии, особый интерес представляет термомагнитометрический анализ. Термомагнитометрический метод контроля (термомагнитометрия) – это разновидность термогравиметрического анализа, основанная на регистрации изменения веса образца в постоянном магнитном поле при контролируемом изменении температуры. Такой подход позволяет эффективно изучать магнитные фазовые переходы, в частности, превращения типа «ферримагнетик → парамагнетик». При этом важно отметить, что в настоящее время получили распространение синхронные термические анализаторы, способные одновременно проводить термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

Важные исследования в области термомагнитометрических измерений были проведены Патриком Галлахером [120, 121, 122, 123] (Университет Клемсона, США) и Слэйдом Уорном [120, 124, 125, 126] (Университет Ньюкасла, Австралия). Также значительный вклад в успешное применение термомагнитометрии для изучения магнитных свойств ферритов внесла группа учёных Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников [127, 128, 129] (Томский политехнический университет, Россия).

Типичная термограмма магнитного образца при проведении термомагнитометрии представлена на рис. 1.13. Термогравиметрическая (ТГ) кривая показывает изменение веса образца в зависимости от температуры, а деривативная термогравиметрическая (ДТГ) кривая, являющаяся первой производной ТГ, описывает скорость изменения веса. Как правило, постоянные магниты располагаются с внешней стороны печи термического анализатора над уровнем установки тигля. При фазовом переходе «ферро-/ферримагнетик → парамагнетик» проявляется характерная ступень на ТГ-кривой, которая обусловлена прекращением взаимодействия образца с постоянным магнитным полем. Температура фазового перехода, соответствующая точке Кюри, традиционно определяется по положению пика на ДТГ-кривой.

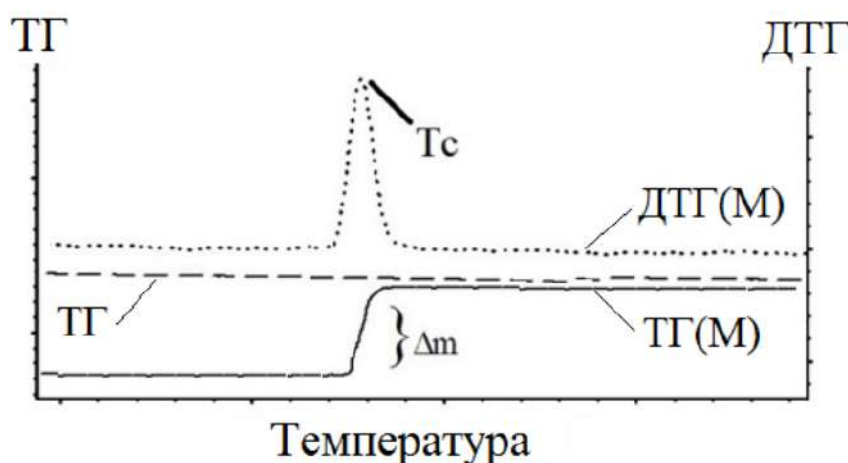


Рисунок 1.13 – Термограмма магнитного материала:

TG – без магнитного поля, TG(M) и DTG(M) – в магнитном поле [130]

Таблица 1.13 демонстрирует, что первые публикации по термомагнитометрии преимущественно были связаны с определением температуры Кюри и с изучением процессов синтеза металлических сплавов. Позже исследователи стали рассматривать использование термомагнитометрии для оценки содержания магнитных примесей в образцах.

Например, в работе [131] показано, что термомагнитометрический метод позволяет определять ферритовые магнитные фазы с массовым содержанием не менее чем 0.25 % в композиционных порошковых смесях. Дальнейшее развитие метода позволило применять его для решения более комплексных аналитических задач. В частности, в работе [13], проведённой А.Л. Астафьевым, предложен оригинальный подход к использованию термомагнитометрии для контроля фазового состава ферритов литиевой группы. Концентрация отдельных магнитных фаз определялась пропорционально площадям пиков DTG, полученных при измерениях (пример приведён на рисунке 1.14). Разработанный метод расширил сферу применимости этого метода контроля, превратив его в мощный инструмент для качественного и количественного анализа фазового состава магнитных соединений.

Таблица 1.13 – История развития и примеры использования термомагнитометрического контроля в материаловедении

Год	Предмет исследования	Ист.
1977	Фазовые превращения в сплавах системы Fe–Ni–Co–Mo	[132]
1980	Фазовые изменения в хроминдуре ($\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{10.5}\text{Co}$)	[121]
1981	Термическое разложение сидеритов	[120]
1982	Определение температуры Кюри ферромагнитных сплавов	[133]
1985	Концентрация пирита в угле с примесью сидерита	[124]
1991	Прикладные аспекты термического анализа: термомагнитометрия как инновационный метод	[125]
1996	Оценка качества угля с использованием термомагнитометрии в инертной атмосфере	[126]
1997	Экспериментальная методика и сферы применения термомагнитометрии	[134]
1998	Приборы, методология и возможные источники ошибок в термогравиметрии и термомагнитометрии	[122]
2003	Процесс окисления Fe_3O_4 до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[123]
2003	Зависимость температуры Кюри феррита MgFe_2O_4 от длительности измельчения	[135]
2005	Фазовые превращения в сплавах системы Co–Cu–Ni	[136]
2006	Температура Кюри фаз $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{AlC}_x$ и Fe_3AlC_x	[137]
2012	Магнитные фазовые превращения сплава $\text{Fe}_{73}\text{CuSi}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_3$	[138]
2012 – 2018	Магнитные фазовые переходы и определение фазового состава ферритов литиевой группы методом термомагнитометрии	[128, 131, 139]
2018	Разработка метода контроля гомогенности и фазового состава литиевых, литий-титановых и литий-цинковых ферритов	[130]
2022	Магнитные фазовые переходы в НЦФ	[127]
2023	Магнитные фазовые переходы в КЦФ	[129]

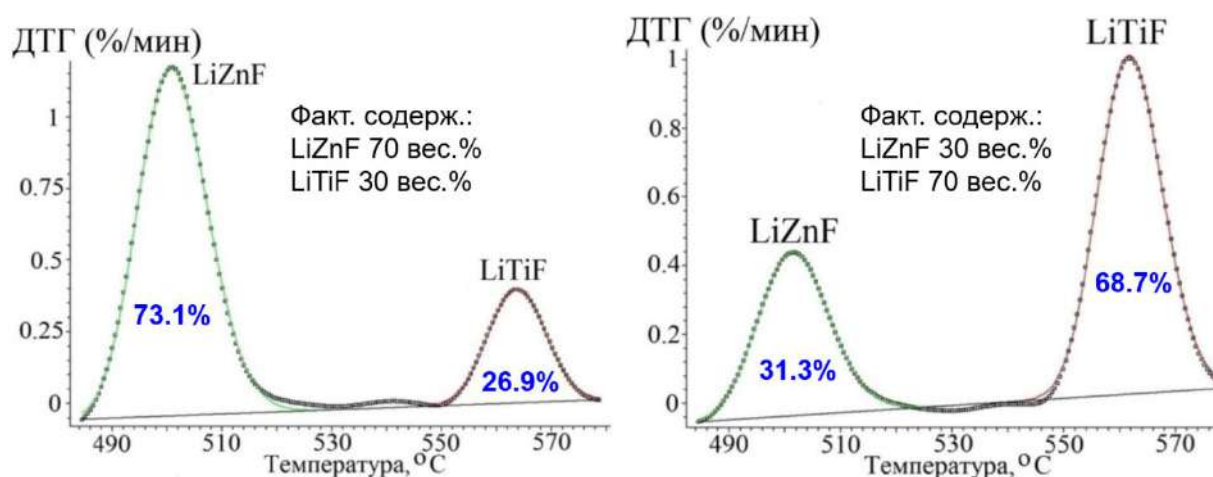


Рисунок 1.14 – Результат разложения ДТГ(М)-кривой композиционной смеси литий-цинкового (LiZnF) и литий-титанового (LiTiF) ферритов в различных весовых соотношениях, синим цветом указано отношение площади отдельного пика к их суммарной площади (адаптировано из [130])

1.6 Выводы и постановка цели исследования

Никель-цинковые, кобальт-цинковые и бариевые ферриты активно используются в различных отраслях промышленности и биотехнологий. Области их применения включают чувствительные элементы датчиков силы, магнитореологические жидкости, экранирующие покрытия, газоанализаторы сернистого газа и аммиака, катализаторы для окисления стирола, пластины-сердечники систем беспроводной передачи энергии, компоненты СВЧ-техники, магнитная гипертермия, а также постоянные магниты и устройства накопления энергии. Важную роль в формировании их эксплуатационных качеств играют структурные параметры, формирующиеся в процессе производства и последующих технологических обработок (например, помол в шаровых мельницах).

Современные исследования подтверждают, что связь между структурой ферритов и их магнитными характеристиками носит сложный характер. При этом отсутствие чётких математических моделей, формально объединяющих эти зависимости, усложняет процессы разработки новых технологических решений и эффективного контроля продукции. Одним из перспективных направлений совершенствования методов контроля структуры и магнитных свойств ферритов является развитие термомагнитометрии, которая представляет собой термогравиметрию, проводимую в постоянном магнитном поле. Предыдущие работы учёных подтвердили высокую информативность и чувствительность этого метода контроля при оценке фазового состава и гомогенности ферритов.

Цель настоящей работы заключается в научном обосновании и создании новых подходов к интерпретации данных термомагнитометрического метода контроля, позволяющих оценивать структуру ферритовых материалов на основании характера протекания магнитных фазовых превращений в окрестности температуры Кюри.

Ключевые задачи диссертационной работы:

1. Получение и модификация структуры никель-цинковых, кобальт-цинковых и бариевых ферритов в различных условиях помола на шаровых мельницах.

2. Проведение комплексного контроля структуры (рентгеновская дифрактометрия, метод БЭТ, лазерная дифракция) и магнитных свойств (импульсная и вибрационная магнитометрия, термомагнитометрический анализ) ферритовых порошков. Установления закономерностей изменения структурных и магнитных свойств материалов от условий механического измельчения. Создание программы ЭВМ для прогнозирования и контроля изменений магнитных и структурных свойств ферритов при их механической обработке.

3. Разработка новых подходов к интерпретации термомагнитометрических данных для контроля структуры ферритовых порошков путем установления корреляций между температурными координатами переходных процессов в окрестности температуры Кюри и структурными параметрами контролируемых объектов.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Получение и варьирование структуры ферритов

Ферриты составов $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (НЦФ), $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (КЦФ) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (БГФ) были синтезированы керамическим методом. Для всех образцов производилась предварительная сушка реагентов в лабораторном сушильном шкафу с принудительной конвекцией воздуха SNOL 58/350 в течение 120 мин при температуре 200°C. Затем из высушенных порошков была приготовлена шихта с соблюдением стехиометрического соотношения компонентов. Готовая смесь подвергалась механической активации в шаровых мельницах. В процессе активации применялись стальные барабаны и шары диаметром 5 (Retsch Emax) и 6 мм (АГО–2С), при соотношении массы обрабатываемых порошков к массе шаров 1:10. Активацию осуществляли в воздушной среде. После механоактивации смесь была таблетирована на гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 180 МПа с выдержкой 3 минуты. Диаметр полученных таблеток составил 15 мм, масса – 1 г. Обжиг таблеток осуществлялся в лабораторной муфельной печи МПЛ-6 при индивидуальных режимах, указанных в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Особенности получения исходных ферритовых образцов

Феррит	Уравнение реакции	Режим механоактивации шихты	Температура и время синтеза
НЦФ	$0.7\text{NiO} + 0.3\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Retsch Emax, 1000 об/мин 60 мин	900°C 240 мин
КЦФ	$0.75\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.9\text{ZnO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 0.35\text{O}_2\uparrow$	АГО-2С, 1820 об/мин 30 мин	950°C 240 мин
БГФ	$\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2\uparrow$	АГО-2С, 1820 об/мин 30 мин	1150°C 240 мин

Синтезированные ферритовые таблетки дробились, и полученный порошок многократно просеивался через сито с размером ячейки 100 мкм. Структура полученных порошков была целенаправленно изменена с помощью варьирования режимов измельчения в шаровых мельницах различного типа. Мягкие режимы измельчения были реализованы в низкоэнергетической шаровой мельнице XQM-

2А (НЦФ), жёсткие – в высокоэнергетических мельницах Retsch Emax (НЦФ) и АГО-2С (НЦФ, КЦФ, БГФ). Целью такого подхода была демонстрация универсальности технологии варьирования структуры ферритов без привязки к конкретной модели шаровой мельницы. Во всех режимах использовалась стальная размольная гарнитура от соответствующих мельниц, соотношение массы шаров к массе порошка составляло 1:10, среда измельчения – воздух. В таблице 2.2 представлена информация о частотно-временных параметрах измельчения и энергонапряжённости получения каждого образца.

Энергонапряжённость – это характеристика, которая описывает уровень энергии, передаваемой частицам материала в процессе измельчения. В настоящей работе энергонапряжённость вибрационно-планетарной мельницы Retsch Emax рассчитывалась с использованием математической модели (2.1); для планетарных мельниц XQM-2А и АГО-2С применялась формула (2.2). Обе математические модели приводятся в работе [140].

$$E = \varphi_b N_b m_b t \omega_p^3 \cdot \left[R_J - \frac{d_b}{2} + R_p \right] \cdot \frac{\left(R_J - \frac{d_b}{2} \right)}{\pi}, \quad (2.1)$$

$$E = 3\varphi_b N_b m_b t \omega_p^3 \cdot \left[4 \left(R_J - \frac{d_b}{2} \right) + R_p \right] \cdot \frac{\left(R_J - \frac{d_b}{2} \right)}{\pi}, \quad (2.2)$$

где φ_b – коэффициент, который определяет энергию, рассеиваемую при ударе одного шарика о стенку барабана (принят равным 0.95);

N_b – общее число шаров;

m_b – масса одного шара;

t – время измельчения;

ω_p – угловая частота вращения планетарного диска (АГО-2С, XQM-2А) / площадки (Retsch Emax);

R_J – радиус барабана (АГО-2С, XQM-2А) / половина прямоугольного сегмента размольного стакана (Retsch Emax);

d_b – диаметр шаров;

R_p – расстояние между центром планетарного диска и осью вращения барабана / радиус вращающейся площадки.

На рисунке 2.1 представлен внешний вид используемых в работе шаровых мельниц, а также упрощённая схема их конструкции.

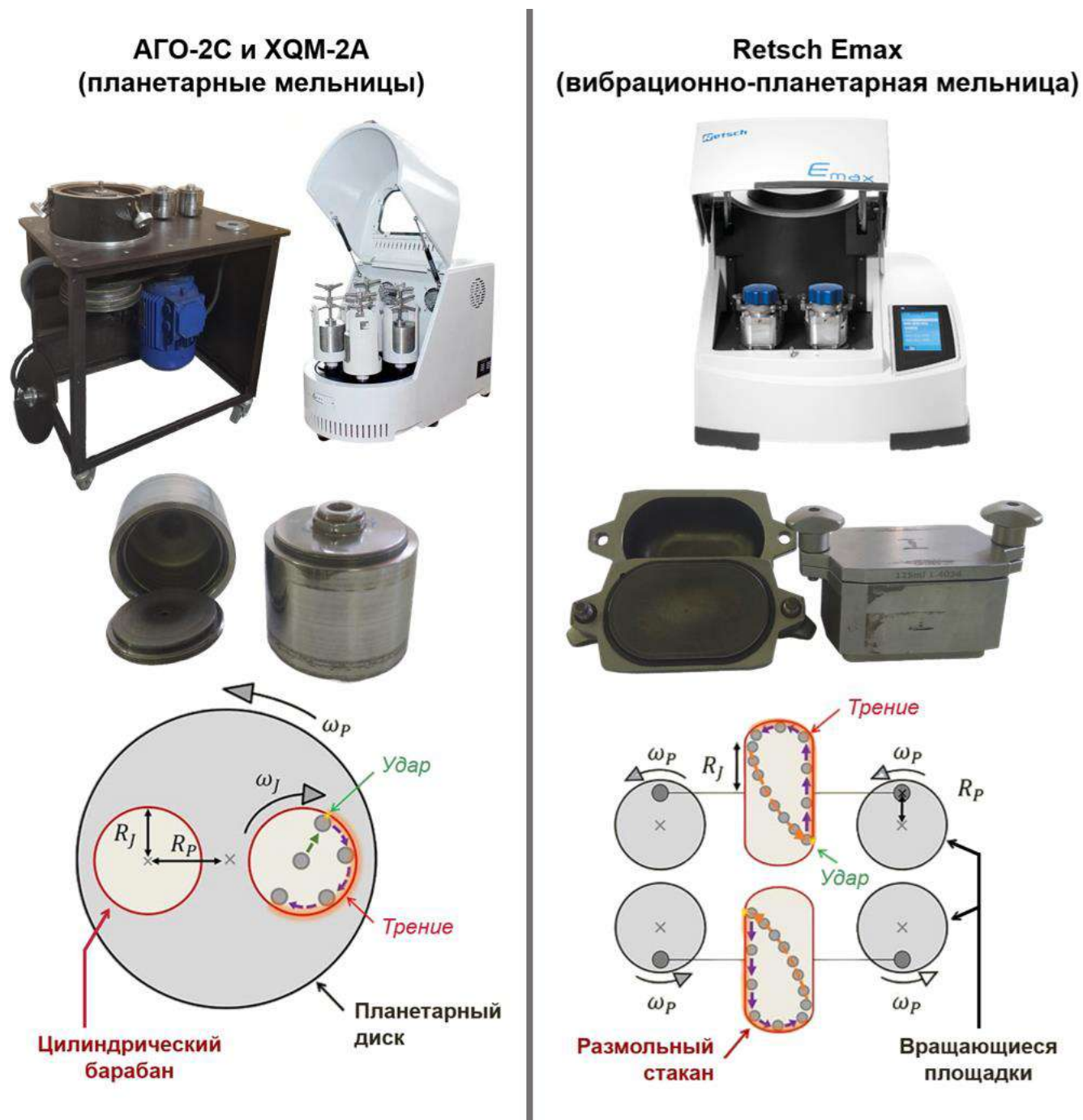


Рисунок 2.1 – Внешний вид, размольная гарнитура и конструкция (адаптировано из [140]) шаровых мельниц АГО-2С, XQM-2А и Retsch Emax

Таблица 2.2 – Режимы измельчения ферритовых образцов

 F – вращения размольной гарнитуры, об/мин; t – время измельчения, мин; E – энергонапряжённость измельчения, кДж

Феррит < Мельница >	Образец	F, об/мин	t, мин	E, кДж
НЦФ – исходный	NZF-0	–	–	–
НЦФ < XQM-2A >	NZF-X350-15	350	15	2,01
	NZF-X350-30		30	4,03
	NZF-X350-60		60	8,05
	NZF-X500-15	500	15	5,87
	NZF-X500-30		30	11,73
	NZF-X500-60		60	20,47
	NZF-X650-15	650	15	12,89
	NZF-X650-30		30	25,79
	NZF-X650-60		60	51,57
НЦФ < Retsch Emax >	NZF-E500-15	500	15	1,69
	NZF-E500-30		30	3,39
	NZF-E500-60		60	6,77
	NZF-E1000-15	1000	15	13,54
	NZF-E1000-30		30	27,08
	NZF-E1000-60		60	54,17
	NZF-E1500-15	1500	15	45,70
	NZF-E1500-30		30	91,41
	NZF-E1500-60		60	182,82
НЦФ < АГО-2С >	NZF-1290-15	1290	15	71,65
	NZF-1290-30		30	143,31
	NZF-1290-60		60	286,62
	NZF-1820-15	1820	15	201,23
	NZF-1820-30		30	402,43
	NZF-1820-60		60	804,91
	NZF-2220-15	2220	15	365,20
	NZF-2220-30		30	730,40
	NZF-2220-60		60	1460,81
КЦФ – исходный	CZF-0	–	–	–
КЦФ < АГО-2С >	CZF-1290-15	1290	15	71,65
	CZF-1290-30		30	143,31
	CZF-1290-60		60	286,62
	CZF-1820-15	1820	15	201,23
	CZF-1820-30		30	402,43
	CZF-1820-60		60	804,91
	CZF-2220-15	2220	15	365,20
	CZF-2220-30		30	730,40
	CZF-2220-60		60	1460,81

Продолжение таблицы 2.2

БГФ – исходный	BGF-0	—	—	—
БГФ < АГО-2С >	BGF-1290-15	1290	15	71,65
	BGF-1290-30		30	143,31
	BGF-1290-60		60	286,62
	BGF-1820-15	1820	15	201,23
	BGF-1820-30		30	402,43
	BGF-1820-60		60	804,91
	BGF-2220-15	2220	15	365,20
	BGF-2220-30		30	730,40
	BGF-2220-60		60	1460,81

На рисунке 2.2 представлены зависимости величины энергонапряжённости измельчения от частотно-временных режимов работы шаровых мельниц. Здесь же приведён сравнительный график, показывающий различия в динамике роста энергонапряжённости в планетарной мельнице XQM-2A и вибрационно-планетарной мельнице Retsch Emax при идентичных частотно-временных режимах измельчения.

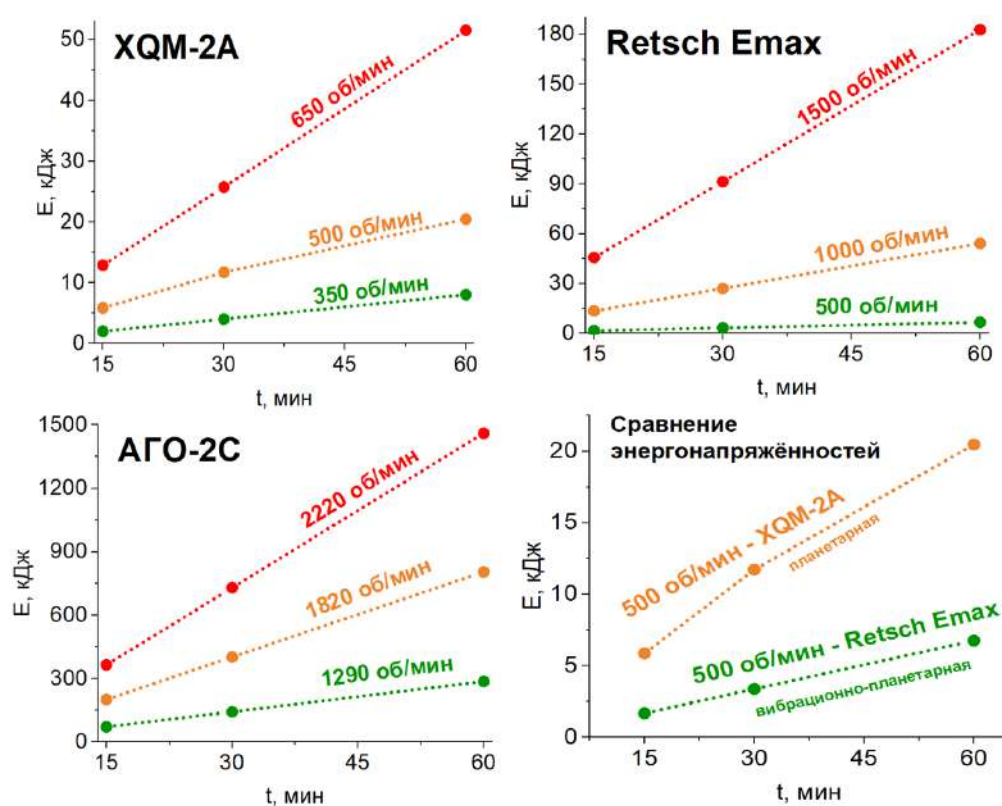


Рисунок 2.2 – Зависимость энергонапряжённости измельчения (E) от частоты вращения и времени работы (t) размольной гарнитуры мельниц XQM-2A, Retsch Emax и АГО-2С

Из рисунка 2.2 видно, что энергонапряженность измельчения порошков увеличивается с увеличением времени помола линейно. При этом при одних и тех же оборотах стаканов мельниц значения E выше при измельчении в планетарных мельницах по сравнению с мельницами вибрационно-планетарного типов.

2.2 Контроль фазового состава и структуры методом рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ проведен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARLX'tra, построенного по оптической схеме Брэгга-Брентано (рис. 2.3). Напряжение на рентгеновской трубке с медным анодом (CuK_α -излучение) составляло 30 кВ, ток – 25 мА. Сканирование проводилось в угловом диапазоне $2\theta = 15 \dots 80^\circ$ при шаге сканирования 0.02° . В программной среде PowderCell 2.4 проведён полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда; рефлексy аппроксимированы функцией Псевдовойта. Величины микронапряжений и размеров ОКР определены с помощью построения Вильямсона-Холла. Математический вид вышеуказанных функций подробно приведен в первой главе.

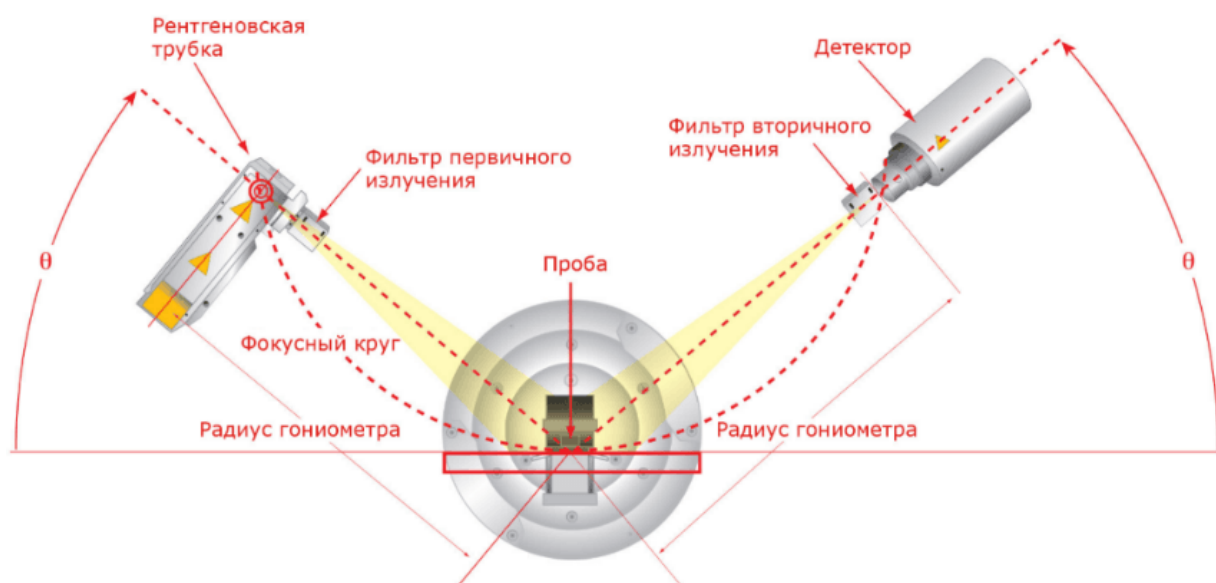


Рисунок 2.3 – Схема съёмки и составные части ARL X'TRA [141]

2.3 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции

Одним из наиболее эффективных методов анализа порошковых систем является лазерная дифракция, обеспечивающая высокую точность и скорость оценивания распределения частиц по размерам [142]. Этот метод контроля основан на определении углов рассеяния света, вызванного взаимодействием частиц с лазерным лучом: мелкие частицы рассеивают свет под большим углом, крупные – под меньшим. В рамках настоящего исследования был использован лазерный анализатор Fritsch Analysette 22 NanoTec, обладающий широким диапазоном измерений (от 0.01 до 2100 мкм). В этом приборе реализована реверсивная схема Фурье, в которой частицы располагаются близко к детектору, а рассеянный свет регистрируется без промежуточных линз (рис. 2.4). Распределение частиц по размерам было рассчитано на основе теории Фраунгофера, поскольку данная оптическая модель обеспечивает достаточную точность и простоту вычислений, исключая необходимость учета показателя преломления среды [143]. Подготовка суспензий осуществлялась непосредственно в ультразвуковой ванне, встроенной в прибор. Обработка ультразвуковыми волнами мощностью около 70 Вт и частотой 36 кГц применялась для разрушения слабосвязанных агломератов.

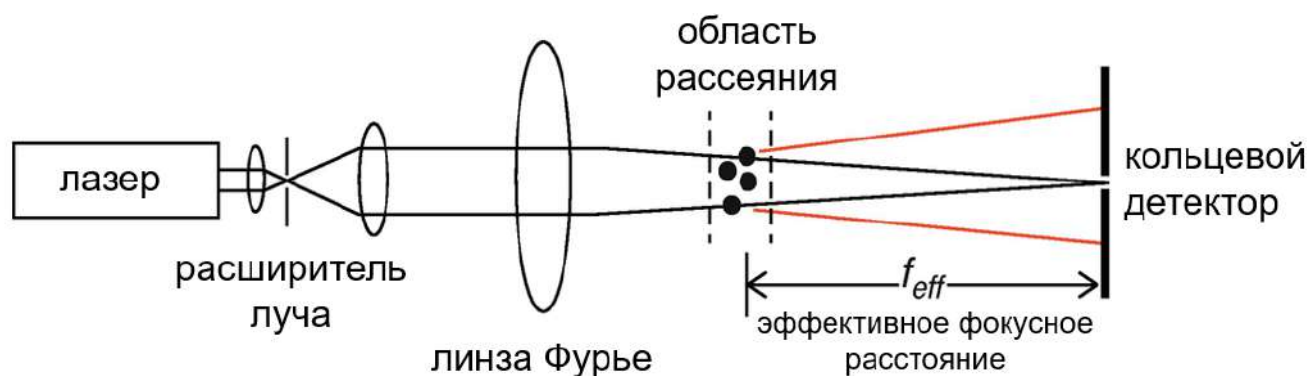


Рисунок 2.4 – Оптическая конфигурация лазерного дифрактометра с реверсивной схемой Фурье (адаптировано из [144])

2.4 Контроль удельной площади поверхности частиц методом Брунауэра-Эммета-Теллера

Удельная площадь поверхности порошков была определена методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [145] с использованием автоматизированного прибора МЕТА Sorbi-M. В настоящей работе в качестве адсорбата применялся азот (чистота 99.999%), в качестве газа-носителя – гелий (чистота 99.9999%). Перед измерениями порошковые ферриты подверглись дегазации на специальной станции подготовки образцов SorbiPrep.

В данном методе контроля поверхность исследуемого образца рассматривается как набор центров адсорбции, которые способны удерживать молекулы адсорбата несколькими слоями. Второй и последующие адсорбционные слои могут начинать образовываться и при незавершенном первом слое, как это показано на рисунке 2.5.

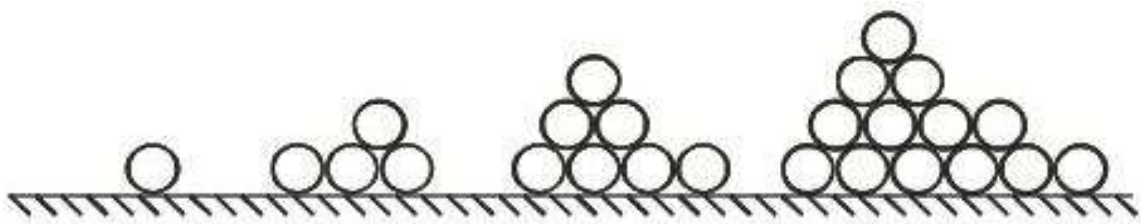


Рисунок 2.5 – Формирование адсорбционных слоёв согласно теории БЭТ [146]

Адсорбция азота при низких температурах используется для определения количества молекул, покрывающих всю доступную поверхность образца одним слоем, что эквивалентно определению удельной площади поверхности. Формула (2.3), описывающая зависимость количества адсорбированного газа от давления, известна как уравнение БЭТ [147]:

$$\frac{P/P_0}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad (2.3)$$

где P – частичное давление газообразного адсорбата (газа);

P_0 – давление насыщенных паров адсорбата при заданной температуре эксперимента;

n – количество молей адсорбированного газа при данном относительном давлении P/P_0 ;

n_m – емкость монослоя (количество молей, необходимых для покрытия всей доступной площади монослоем адсорбата);

C – постоянная БЭТ, связанная с энергией адсорбции первого слоя.

Чтобы вычислить удельную площадь поверхности S_{BET} , сначала находят значение n_m , а затем используют выражение (2.4):

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A \sigma_m}{m}, \quad (2.4)$$

где: N_A – число Авогадро ($\approx 6.022 \times 10^{23}$);

σ_m – молекулярная поперечная площадь одной молекулы адсорбата;

m – масса сорбента (материала, чья поверхность изучается).

2.5 Контроль гистерезисных магнитных характеристик

Для исследования магнитных характеристик образцов были использованы два метода контроля. Для НЦФ применялась вибрационная магнитометрия, предоставляющая точную картину магнитных петель гистерезиса. Остальные образцы изучались с использованием импульсной магнитометрии, обеспечивающей быстрый и эффективный сбор данных в широком диапазоне полей.

2.5.1 Вибрационная магнитометрия

Принцип действия вибрационного магнитометра основан на регистрации изменения веса образца, вызванного взаимодействием внешнего магнитного поля с магнитным моментом исследуемого материала. Блок-схема прибора приведена на рисунке 2.6. Образец (2) размещают внутри области равномерного магнитного поля, создаваемого электромагнитом (1); механические колебания задаются вибратором (6), управляются низкочастотным генератором (7). Переменный сигнал, отражающий изменения магнитного момента, усиливается селективным усилителем (8), выделяется синхронным детектором (9) и обрабатывается компьютером (10). Дополнительно используются датчики Холла (4) для контроля магнитного поля и термопары (5) для мониторинга температуры.

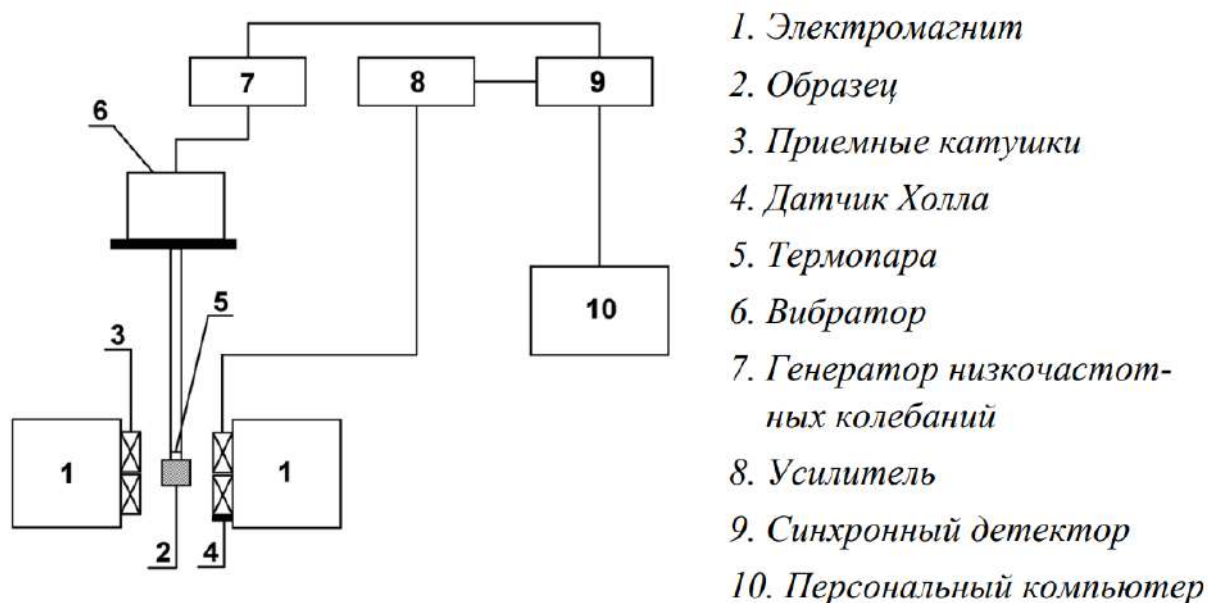


Рисунок 2.6 – Блок-схема вибрационного магнитометра [148]

В настоящей работе измерения магнитных свойств образцов проводили с помощью вибрационного магнитометра VSM Lakeshore 7400 System в магнитном поле ± 16 кЭ при комнатной температуре (~ 300 К). Для оценки намагниченности насыщения (M_s) был применен закон приближения к насыщению (2.4):

$$M(H) = M_s \cdot \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right), \quad (2.5)$$

где A и B – свободные параметры подгонки;

H – напряжённость магнитного поля.

Измерительная ячейка представляла собой алюминиевый тигель с крышкой, в котором образец плотно запечатывали холодной сваркой для фиксации, чтобы избежать движения его частиц в магнитном поле. Пробу для магнитных измерений готовили в виде тонкого диска, что позволило не учитывать размагничивающий фактор. Дополнительную фиксацию клеем не использовали, т.к. при данной конфигурации магнитометра это не влияет на характер и качество измерений. Массу навесок измеряли аналитическими весами Ohaus PA214 с точностью 0.1 мг. Относительная погрешность измерения массы навесок составляла порядка 5% и формировала основной вклад в неопределенность измерения гистерезисных характеристик.

2.5.2 Импульсная магнитометрия

Импульсная магнитометрия проводилась с применением магнитометра Н-04, предназначенного для автоматизированного исследования магнитных характеристик материалов. Устройство позволяет проводить измерения на поликристаллических, монокристаллических, порошковых материалах и тонких плёнках в диапазоне намагничивающих полей от 0.05 до 6 Тл. Работа прибора основана на возбуждении кратковременных импульсов магнитного поля длительностью около 18 миллисекунд путём разряда батарей конденсаторов через соленоид. Регистрация сигналов осуществляется двумя независимыми датчиками, одним из которых измеряется временная зависимость поля $H(t)$, другим – производная намагниченности dM/dt . Полученные данные, передаваясь на персональный компьютер, обрабатываются в режиме реального времени в программе «Стрелок». Калибровка по намагниченности устанавливается по эталонному образцу чистого никеля, определяющему нормирующий коэффициент.

Измерения намагниченности проводили при разных значениях напряжённости магнитного поля: для магнитотвёрдых БГФ использовалось поле 23.5 кЭ, достаточное для полного выравнивания магнитных доменов и достижения состояния близкого к насыщению. Для магнитомягких НЦФ и КЦФ измерения проведены в полях напряжённостью 5 кЭ.

2.6 Термомагнитометрический контроль магнитных фазовых превращений

2.6.1 Общие замечания

Основные принципы проведения термомагнитометрического метода контроля ранее были изложены в разделе 1.5. Данный вид термического анализа представляет значительный интерес для установления закономерностей изменения магнитных фазовых превращений в порошках ферритов с разной структурой. Исследования выполнены с применением синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter с установленной системой из двух постоянных магнитов (рис. 2.7).

Исследуемый образец помещался в тигель 2, после этого вертикальная печь анализатора закрывалась и оператор задавал параметры проведения необходимых температурных программ. Весовой блок 6 и термопара, установленная на вершине корундового держателя 5, служили для получения зависимостей веса образца от температуры. Дополнительную защиту термопары от перегрева обеспечивали расположенные вокруг держателя тепловые экраны 4. Нагрев образцов осуществлялся до 800°C в воздушной среде при скорости нагрева 50°C/мин; последующее охлаждение до комнатной температуры проводилось при скорости 20°C/мин. В измерениях применялись корундовые тигли, в качестве датчика температуры использовалась платинородий-платиновая термопара (тип S). Обработка полученных термограмм производилась в программной среде Netzsch Proteus Analysis.

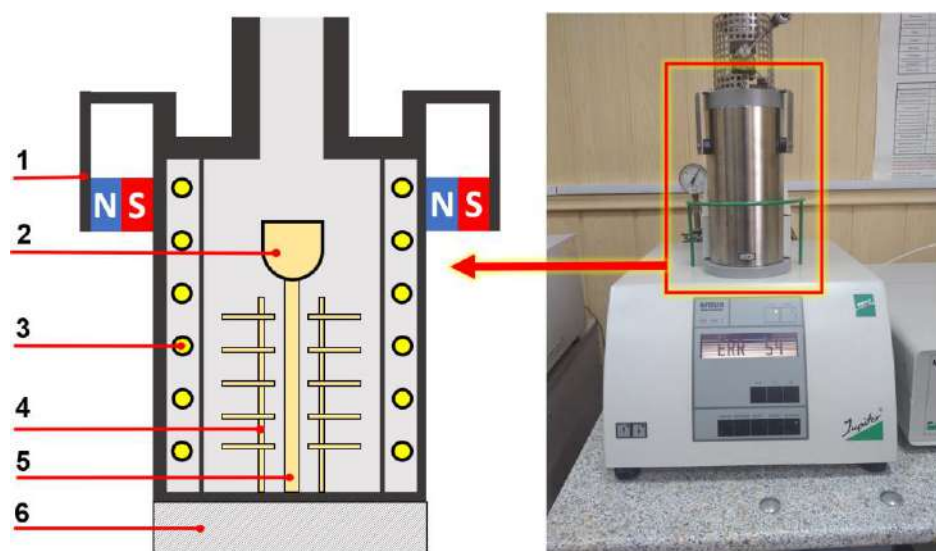


Рисунок 2.7 – Структура измерительной ячейки и внешний вид синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter

В качестве основных результатов термоманометрического контроля магнитных материалов при их температуре Кюри в настоящей работе рассматривались следующие параметры (рис. 2.7):

- $T_{\text{ДТГ}}$ – максимум ДТГ-кривой;
- $T_{\text{НАЧ}}/T_{\text{КОН}}$ – температуры начала и окончания формирования ТГ-ступени;
- $\Delta T = |T_{\text{КОН}} - T_{\text{НАЧ}}|$ – температурный диапазон перехода;
- Δm – высота ТГ-ступени.

То есть при термомагнитометрических измерениях магнитных материалов на ТГ кривой происходит весовой скачок в области магнитофазового перехода, связанный с прекращением взаимодействия образца с магнитным полем, а не с истинным изменением массы образцов. При используемой в работе конструкции ячейки (рис. 2.8), при которой магниты закреплены немного выше расположения образца в тигле, весовой скачок направлен вверх на стадии нагрева и соответственно вниз при охлаждении. Следует отметить, что данные измерения следует проводить при отсутствии каких-либо существенных изменений массы образца, связанные с другими химическими процессами, происходящими в нем.

Поскольку термомагнитометрия не является широко применяемой методикой, для подтверждения корректности её использования и надёжности интерпретации данных потребовалась постановка дополнительных экспериментов. Их результаты приведены в подразделах 2.6.2–2.6.4.

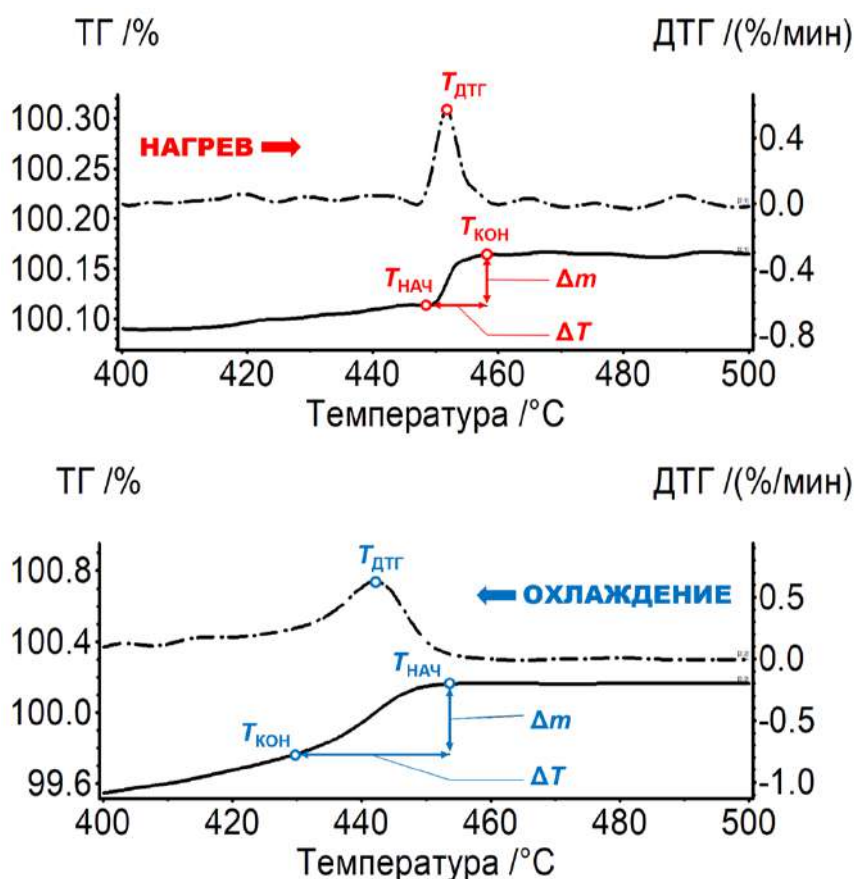


Рисунок 2.8 – Основные параметры магнитного фазового перехода, регистрируемые термомагнитометрическим методом

2.6.2 Сравнительный анализ методов контроля температуры Кюри

Любая экспериментальная методика требует независимой верификации и согласованности с традиционными и наиболее распространенными подходами. Существует несколько методов контроля температуры Кюри. Например, оценить данный параметр можно с помощью анализа зависимостей тепло- и температуропроводности от температуры [149]. В ряде случаев применяют dilatометрический анализ, предполагающий изучение относительной деформации образца при его нагреве и охлаждении [150]. Одним из классических экспериментальных подходов к измерению температуры Кюри является индукционный способ, основанный на регистрации температурной зависимости ЭДС индукции катушки с сердечником из исследуемого материала [151]. Зависимости удельного электрического сопротивления от температуры также могут применяться для изучения магнитных фазовых переходов [152]. Широко используются для определения температуры Кюри вибрационная магнитометрия, при которой оценивается кривая зависимости намагниченности образца от температуры [153], а также метод измерения магнитной проницаемости в широком диапазоне температур [154].

Разнообразие экспериментальных подходов к определению точки Кюри (которое далеко не ограничено приведёнными выше методиками) ставит вопросы как о воспроизводимости результатов измерений данной характеристики, так и о ключевых преимуществах и недостатках различных методик. В настоящем разделе приводятся результаты исследования магнитных фазовых превращений в области температуры Кюри НЦФ состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с применением термомагнитометрического анализа и методов регистрации температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости $\mu_0(T)$ и удельного электрического сопротивления $\rho(T)$.

Точка Кюри образца, выполненного в виде тороида, определена по температурной зависимости начальной магнитной проницаемости с применением установки, показанной на рисунке 2.9. Универсальный вольтметр В7-78/1 выполнял роль измерителя температуры, получая информацию с термопары,

находящейся в измерительной ячейке. Для автоматизированного сбора данных применялся персональный компьютер и специализированное программное обеспечение, разработанное с использованием среды программирования LABView.



Рисунок 2.9 – Блок-схема и внешний вид экспериментального стенда для исследования температурной зависимости начальной магнитной проницаемости

Измерительная ячейка имеет форму цилиндра, изготовленного из высококачественной немагнитной нержавеющей стали 1. Верхняя часть цилиндра закрыта фторопластовой крышкой 2, которая служит защитой для стального стержня 3 и термопары 4. В крышке предусмотрены специальные отверстия для вывода проводников 5, соединяющих обмотку исследуемого образца 7 с измерительными приборами. Для обеспечения равномерного распределения температуры в нижней части цилиндра, где расположен образец, используется медный стакан 11, запрессованный в этой зоне. На дне стакана находится нагреватель 8, обеспечивающий нагрев ферритового образца. Для улучшения однородности нагрева нижняя часть ячейки закрывается алюминиевым тепловым экраном 6. Все компоненты ячейки размещены в прочном алюминиевом корпусе 10, оснащённом электрическими разъёмами для подключения заземляющего провода и проводов питания нагревательного элемента. Корпус измерительной ячейки изолирован от нагревательных элементов с помощью шамотного порошка 9, что гарантирует безопасность и стабильность работы измерительной ячейки.

Ферритовый тороидальный сердечник с намотанной катушкой помещался в измерительную ячейку, затем производился его нагрев до 300°C со скоростью 5°C/мин и последующее медленное охлаждение до комнатной температуры (скорость охлаждения не контролировалась). Измерения проводились на стадии охлаждения в слабых электромагнитных полях частотой 1 кГц с напряженностью не выше 0.1 Э. Скорость нагрева и обеспечивались работой терморегулятора ВАРТА ТП-403. Прецизионный измеритель LCR Keysight E4980AL применён для измерения индуктивности катушки, которая затем преобразовывалась в значения начальной магнитной проницаемости μ_i с помощью формулы (2.5):

$$\mu_i = \frac{10^7 L}{2hN^2 \ln\left(\frac{D}{d}\right)}, \quad (2.5)$$

где L – измеряемая индуктивность ферритового образца с обмоткой, Гн;

D – внешний диаметр тороида, м;

d – внутренний диаметр тороида, м;

h – высота тороида, м;

N – количество витков в обмотке.

Полученная температурная зависимость начальной магнитной проницаемости показана на рисунке 2.10.

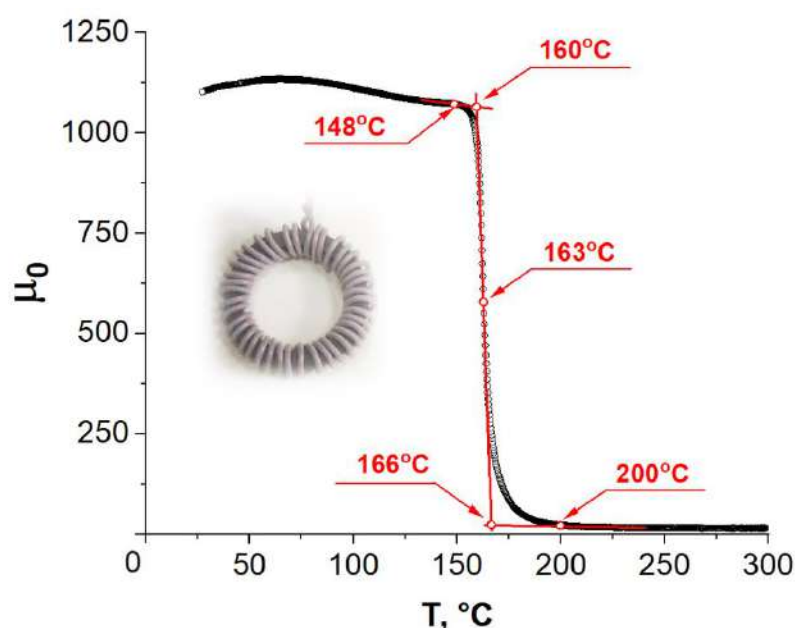


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости ферритового тороида

Изменение магнитной проницаемости наблюдалось в диапазоне температур 148–200°C; точка перегиба графика $\mu_i(T)$ соответствует температуре 163°C; температурные координаты точек пересечения касательной, проведённой к точке перегиба, и касательных, построенных для стационарных участков кривой, равны 160 и 166°C, соответственно.

Метод регистрации удельного электрического сопротивления от температуры был проведён на никель-цинковой ферритовой таблетке с применением измерительного стенда, показанного на рисунке 2.11.

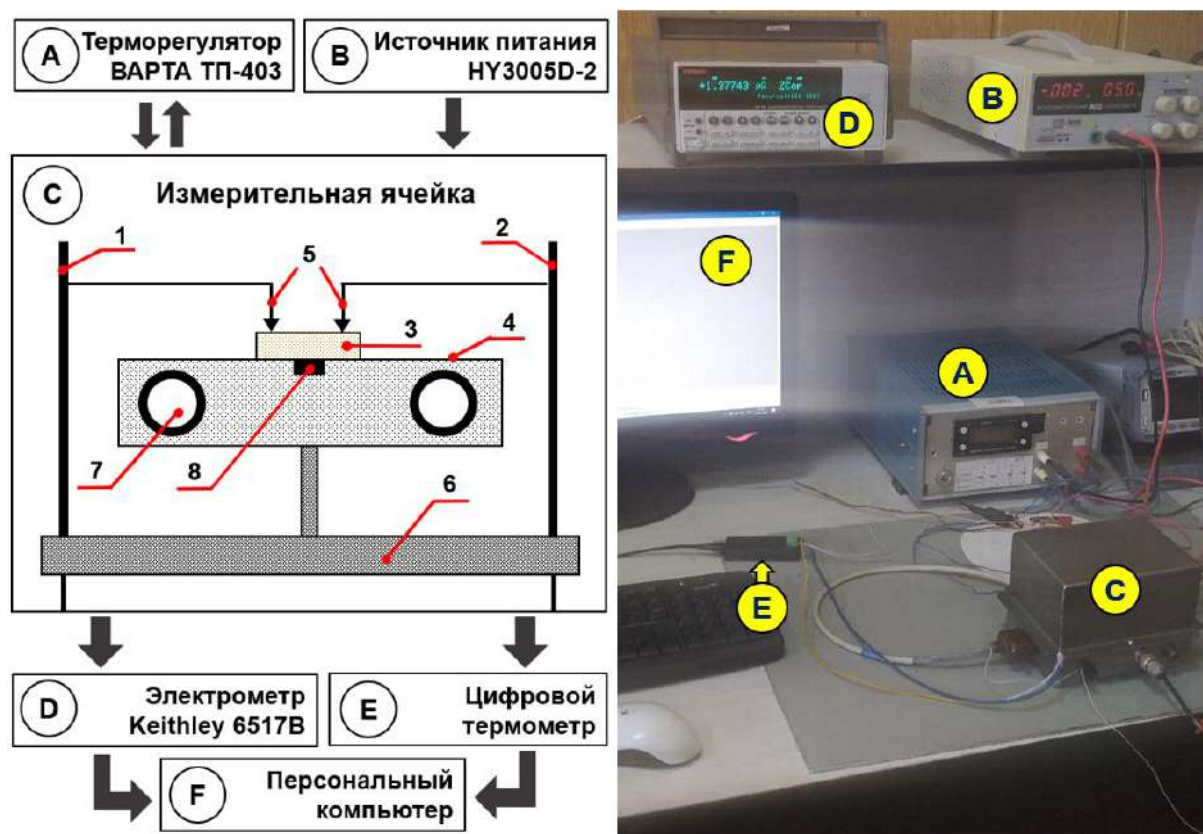


Рисунок 2.11 – Блок-схема и внешний вид экспериментального стенда для исследования удельного электрического сопротивления

Измерения проводились при заданном напряжении $U=5$ В от лабораторного источника питания НУ3005D-2, подключённого к стрержню 1. Вывод на электрометр Keithley 6517B обеспечивался стрержнем 2. Ферритовый образец 3 размещался на полированной поверхности столика 4, изготовленного из немагнитной нержавеющей стали. Два заострённых прижимных контакта 5 служили зондами на поверхности ферритовой таблетки. Электроизоляция между двумя электрическими выводами обеспечивалась карболитовым основанием 6. Для

нагрева образца использовался встроенный в столик спиральный нагреватель 7, управляемый терморегулятором «ВАРТА» ТП-403 и дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой 8.

С электрометра на персональный компьютер поступала измерительная информация о силе тока I , проходящего через исследуемый образец, которая затем преобразовывалась в значения удельного электрического сопротивления по формуле (2.6):

$$\rho = \frac{U}{I} \pi r_0 \quad (2.6)$$

Поскольку сопротивление растекания в основном определяется приконтактной областью r_0 , этот метод обладает высокой локальностью измерений. Пространственное разрешение соответствует диаметру контакта и составляет около 10 мкм. Объём области, в которой определяется удельное сопротивление, приблизительно равен 10^{-10} см³. Температурные измерения передавались на компьютер с термопары измерительной ячейки через электронный термометр. Это позволило получить необходимые температурные зависимости удельного электрического сопротивления феррита для их последующего анализа. Измерения проводились на стадии нагрева образца от комнатной температуры до 300°C.

В полупроводниковых материалах, к которым относится рассматриваемый в работе феррит, температурная зависимость электрического сопротивления $\rho(T)$ подчиняется экспоненциальному закону [30]. Для упрощения обработки экспериментальных данных будет рассмотрена зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления от температуры образца $\ln \rho(T)$ (рис. 2.12). На графике наблюдается незначительный излом, температурная координата которого определена путём построения диаграммы остатков к линейной аппроксимирующей модели, приведённой на этом же рисунке. Полученная температура (163°C) совпадает с температурой, соответствующей точке перегиба ранее приведённого графика магнитной проницаемости. Это свидетельствует о том, что излом на приведённом графике мог быть вызван переходом НЦФ в парамагнитное состояние.

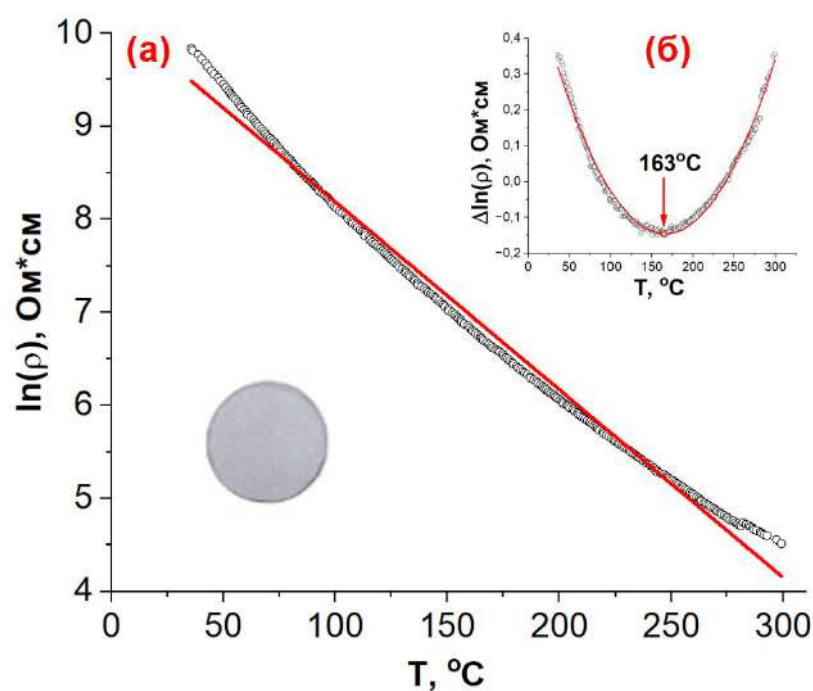


Рисунок 2.12 – Температурная зависимость удельного электросопротивления ферритовой таблетки с линейной аппроксимацией (а) и диаграмма остатков линейной модели (б)

Процедура проведения терромагнитометрического анализа соответствует описанной ранее в пункте 2.6.1. Результаты представлены на рисунках 2.13 и 2.14.

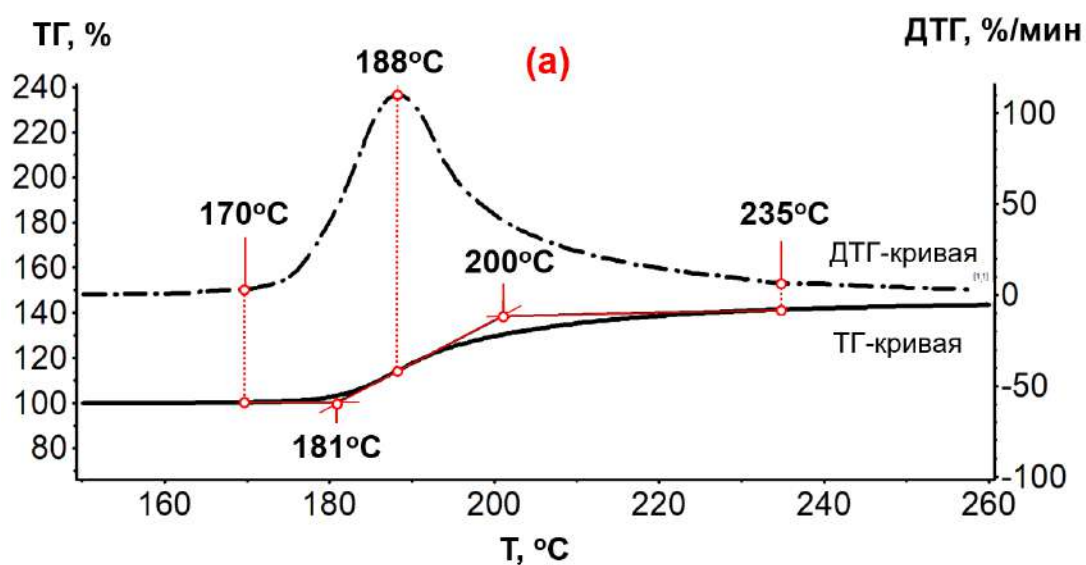


Рисунок 2.13 – ТГ и ДТГ-зависимости ферритового образца в постоянном магнитном поле, полученные на стадии нагрева

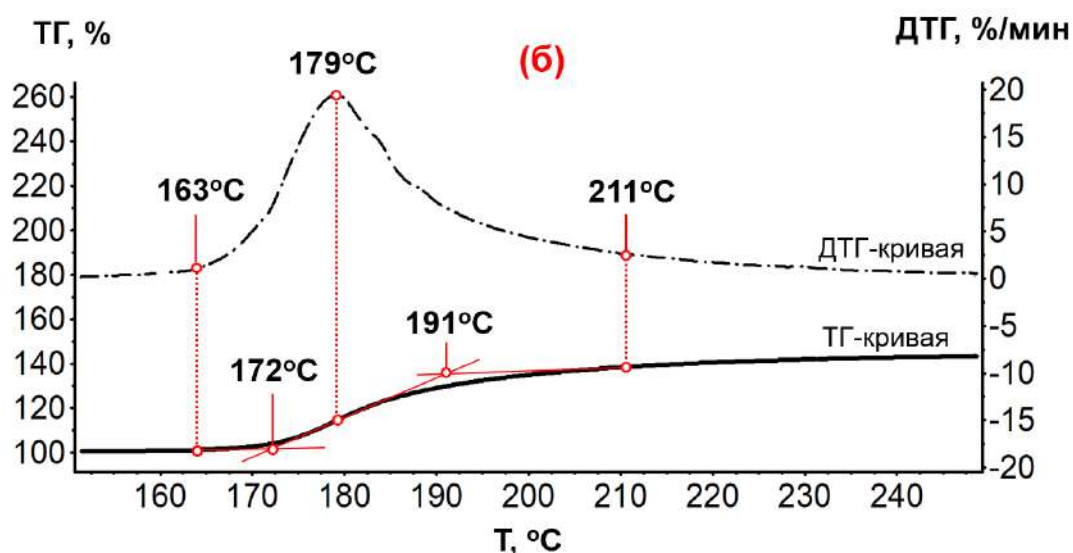


Рисунок 2.14 – ТГ и ДТГ-зависимости ферритового образца в постоянном магнитном поле, полученные на стадии охлаждения

Результаты рентгеновской дифрактометрии, доказывающие фазовую чистоту полученного образца $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, позволяют сравнить измеренные температурные характеристики магнитных фазовых переходов в настоящей работе со значениями, полученными другими научными группами для данного состава феррита (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Температура Кюри феррита $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Метод контроля	Температура Кюри, °С	Ист.
термомагнитометрический, стадия нагрева	188 (пик ДТГ-сигнала) 170 (начало переходного процесса)	настоящая работа
термомагнитометрический, стадия охлаждения	179 (пик ДТГ-сигнала) 163 (конец переходного процесса)	настоящая работа
магнитометрический (магнитная проницаемость)	163 (точка перегиба кривой)	настоящая работа
регистрация удельного электросопротивления	163 (точка излома кривой)	настоящая работа
магнитометрический (магнитная проницаемость)	187.4	[155]
индукционный	~180	[156]
магнитометрический (намагниченность насыщения)	~174±18	[157]
термомагнитометрический, стадия нагрева	187 (пик ДТГ-сигнала)	[158]
не указан	200	[159]

Широкий разброс температур в приведённых работах свидетельствует о том, что на точку Кюри ферромагнетиков оказывает влияние не только их фазовый состав. Большую роль играет метод обработки температурных зависимостей, однако в ряде приведённых работ подробной информации об этом нет. Кроме этого, на характер протекания магнитных фазовых превращений оказывают воздействие структурные характеристики магнитного материала [26].

В ходе проведения термомагнитометрии было обнаружено, что температура, при которой материал завершает переход в ферромагнитное состояние, соответствует температурным координатам точки перегиба кривой $\mu_0(T)$ и точки излома графика зависимости $\ln\rho(T)$. Установленная связь между параметрами переходных процессов может быть полезной для более корректного определения температуры Кюри и подтверждает правомерности использования термомагнитометрии для контроля магнитных фазовых превращений в ферритовых материалах и изделиях.

2.6.3 Влияние условий проведения термомагнитометрического анализа на регистрируемые параметры ТГ/ДТГ-сигналов

Надежность и точность термомагнитометрического метода могут зависеть от ряда факторов, включая скорость изменения температуры и тип газовой атмосферы. В настоящем исследовании проведена оценка того, как скорость нагрева и охлаждения, а также состав атмосферы (воздух, азот) влияют на результаты термомагнитометрического анализа КЦФ состава $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Термомагнитометрический анализ проводился в температурном диапазоне от 45 до 400°C с регулируемой скоростью нагрева, составляющей 10, 20 и 50°C/мин в условиях воздушной и азотной атмосферы. Параметры термограмм представлены в таблице 2.4. В качестве примера на рисунке 2.15 изображены термограммы образца, полученные в воздушной атмосфере при различных скоростях нагрева и охлаждения.

Таблица 2.4 – Температурные параметры термограмм КЦФ при нагреве и охлаждении

Среда	Стадия	Скорость нагрева, °C/мин	$T_{\text{ДТГ}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ТГ}}, ^\circ\text{C}$
Воздух	Нагрев	10	178	187
		20	178	187
		50	179	187
	Охлаждение	10	173	181
		20	171	184
Азот	Нагрев	10	178	187
		20	178	187
		50	181	187
	Охлаждение	10	174	181
		20	172	181

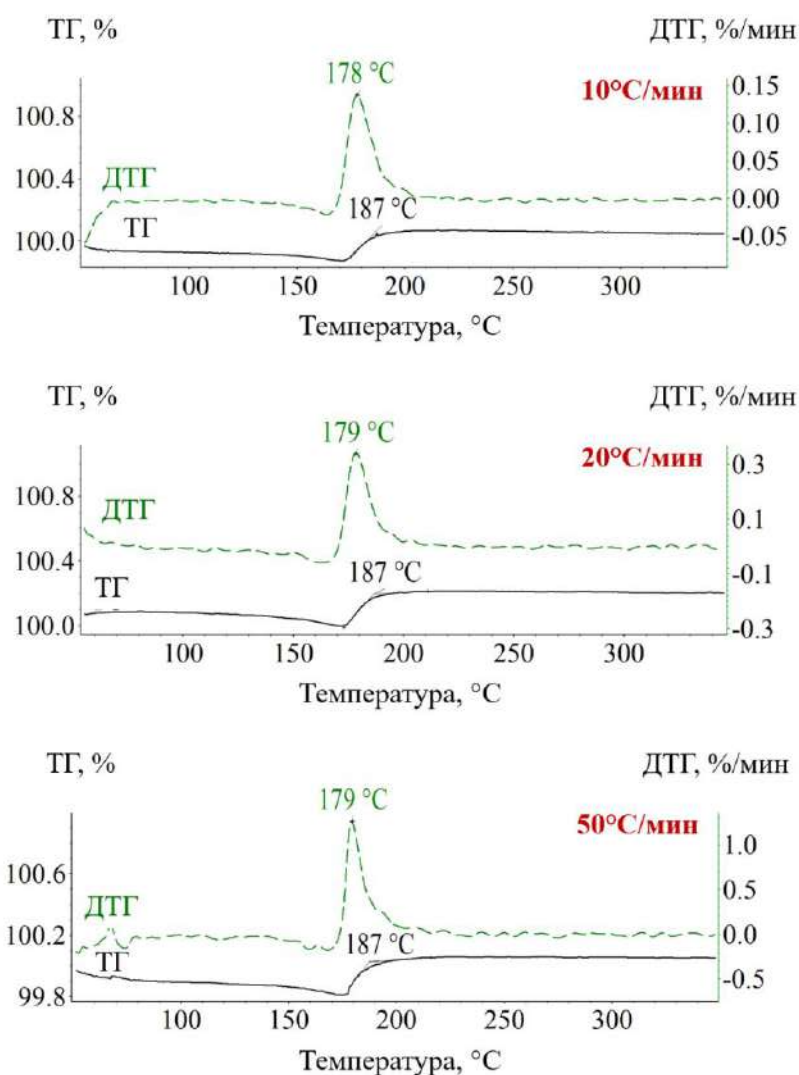


Рисунок 2.15 – Термограммы, полученные при различных скоростях нагрева образцов КЦФ в воздушной атмосфере

На стадии нагрева координаты пика ДТГ-кривой и экстраполированного конца ТГ-кривой, отмеченные на термограммах, практически не зависят от скорости нагрева. В то же время при охлаждении указанные параметры смещаются в область более низких температур. С одной стороны, наблюдаемый температурный гистерезис может носить инструментальный характер, связанный с техническими особенностями используемого оборудования. С другой стороны, при нагревании образца даже на умеренных температурах возможно изменение внутренней структуры материала, что приводит к сдвигам фазовых переходов. Исходя из полученных результатов, наиболее корректным и надежным является контроль материалов на стадии нагрева, поскольку в этот период изменения внутренней структуры минимальны по сравнению с исходным состоянием.

2.6.4 Применение термомагнитометрии для контроля фазового состава магнитотвёрдых ферритов

Термомагнитометрический метод традиционно применяли для контроля фазового состава магнитомягких ферритов, где он демонстрировал высокую чувствительность и точность. Однако до сих пор оставался открытым вопрос о применимости данного метода для анализа магнитотвёрдых материалов.

Объектами исследования является БГФ, а также его модифицированные составы с алюминием, цинком и цирконием. Цель работы заключается в проведении контроля фазового состава данных материалов с помощью рентгеновской дифрактометрии и синхронного термического анализа. Ферритовые образцы состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (F-0), $\text{BaFe}_{11.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{19}$ (F-A), $\text{BaZn}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$ (F-ZZ) и $\text{BaZn}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$ (F-AZZ) были получены по керамической технологии из оксидно-карбонатных шихт.

Синхронный термический анализатор Netzsch STA 449C Jupiter использовался для проведения ТГ и ДСК-измерений параметров магнитных фазовых превращений в области температуры Кюри. Измерения в корундовых тиглях производились в воздушной атмосфере от комнатной температуры до 800°C при скорости нагрева $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Известно, что при фазовом переходе второго рода

не происходит ни поглощения, ни выделения теплоты, однако вклад в форму сигнала ДСК вносит теплоёмкость исследуемого образца, которая возрастает при приближении к точке Кюри [160]. Это позволяет оценить характер протекания магнитных фазовых превращений.

Рентгенограммы всех синтезированных образцов (рис. 2.16) полностью описываются карточкой ферритовой фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS № 00-039-1433). Вторичных фаз обнаружено не было. Структурные параметры БГФ образцов приведены в таблице 2.5. Полный профильный анализ дифрактограммы порошковой смеси «F-0 – F-AZZ (1:1)» не был выполнен, так как незначительные различия в параметрах кристаллической решетки двух ферритовых фаз привели к слиянию их пиков на дифрактограмме.

Таблица 2.5 – Структурные параметры БГФ-образцов
 $a=b$; c – параметры кристаллической решётки; V – объём кристаллической решётки;
 L – размер области когерентного рассеяния; ε – величина микронапряжений

Образец	$a=b$, Å	c , Å	c/a	V , Å ³	L , нм	$\varepsilon \times 10^3$
F-0	5.8910	23.2127	3.9404	697.6243	164	0.8
F-A	5.8900	23.2096	3.9405	697.2943	109	0.7
F-ZZ	5.8902	23.2951	3.9549	699.9106	91	0.6
F-AZZ	5.8945	23.2614	3.9463	699.9188	90	0.7

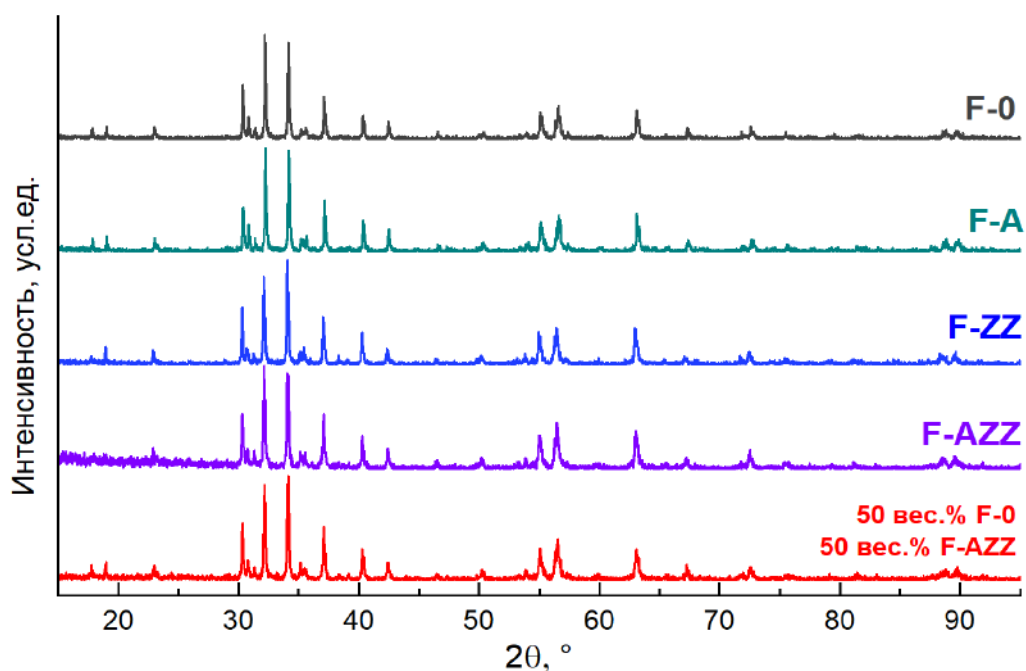


Рисунок 2.16 – Рентгенограммы БГФ образцов

Ранее указывалось, что в гексаферритах М-типа ионы Fe^{3+} занимают пять различных кристаллографических позиций: две октаэдрические (координационное число, КЧ=6), две тетраэдрические (КЧ=4) и одну тригонально-бипирамидальную (КЧ=5). Ионные радиусы замещаемого (Fe^{3+}) и легирующих (Al^{3+} , Zn^{2+} , Zr^{4+}) катионов приведены в табл. 2.6. Важно отметить, что значения ионных радиусов могут варьироваться в разных источниках, однако в большинстве случаев они хорошо согласуются между собой. В качестве одного из авторитетных источников информации об ионных радиусах выступает классическая работа Р.Д. Шеннона [161], использованная в настоящем исследовании.

Таблица 2.6 – Ионные радиусы замещаемого (Fe^{3+}) и легирующих (Al^{3+} , Zn^{2+} , Zr^{4+}) катионов в зависимости от координационного числа КЧ, пм [161]

КЧ	Ион			
	Fe^{3+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Zr^{4+}
4	49	39	60	59
5	58	48	68	66
6	64.5	53.5	74	72

Образец F-0 обладает кристаллической решеткой, параметры которой хорошо согласуются с данными, полученными в работах [162, 163, 164] для феррита состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В образце F-A алюминий замещает часть ионов железа. Диаметр иона Al^{3+} меньше диаметра иона Fe^{3+} , что может служить объяснением наблюдаемому в настоящей работе уменьшению объема кристаллической решетки, при внесении данной добавки. Это также согласуется с результатами, полученными в работе [165], где наблюдалось уменьшение параметров кристаллической решетки БГФ при увеличении концентрации алюминия в ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$). С другой стороны, ионы цинка и циркония значительно крупнее ионов железа. Именно поэтому замещение даже небольшого количества ионов железа на эти элементы привело к существенному увеличению объема кристаллической ячейки образцов F-AA и F-AZZ по сравнению с исходным ферритом F-0. Увеличение объема кристаллической решетки при замещении БГФ ионами цинка и циркония также наблюдали в работе [166] при изучении ферритов составов $\text{BaZn}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-0.7$).

Термограммы всех образцов БГФ, включая порошковую смесь F-0 – F-AZZ, изображены на рисунках 2.17 и 2.18. На весовых ступенях ТГ-кривых проведены три касательных – две к стационарным участкам кривой (до и после формирования ступени) и одна – к точке перегиба. Основные температурные параметры ТГ, ДТГ, ДСК-кривых приведены в таблице 2.7.

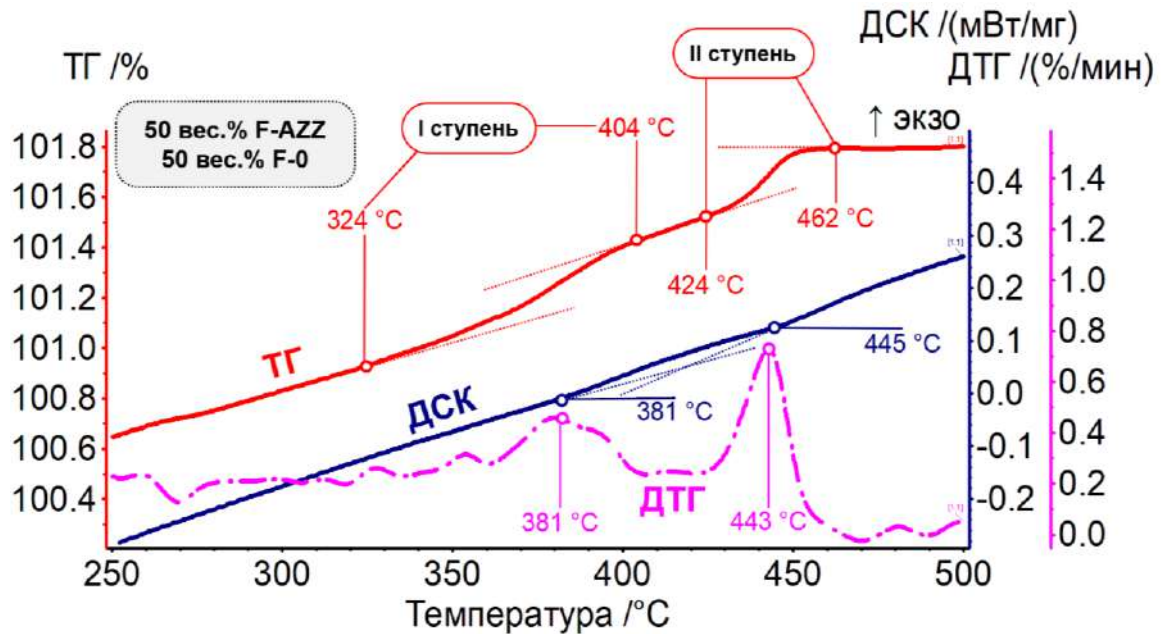


Рисунок 2.17 – Термограммы порошковой смеси F-0 – F-AZZ в области магнитного фазового перехода «ферритмагнетик → парамагнетик»

Таблица 2.7 – Параметры термограмм в области точки Кюри БГФ

$T_{\text{нач}}$, $T_{\text{кон}}$ – температуры начала и окончания формирования ТГ-ступени; ΔT – температурный диапазон ТГ-ступени; $T_{\text{ДТГ}}$ – температурная координата максимума ДТГ-кривой; $T_{\text{ДСК}}$ – температурная координата точки излома ДСК-кривой

Образец	ТГ-кривая			ДТГ	ДСК
	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ДТГ}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ДСК}}, ^\circ\text{C}$
F-0	410	453	43	444	447
F-A	402	452	50	440	442
F-ZZ	335	442	107	387	387
F-AZZ	327	438	111	382	383
F-0 – F-AZZ (1:1)	I	324	404	80	381
	II	424	462	38	445

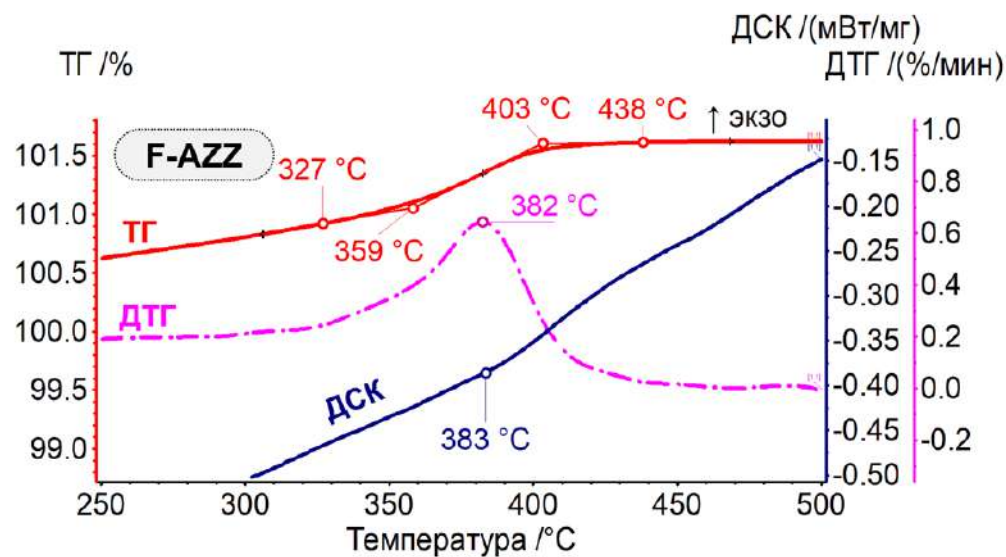
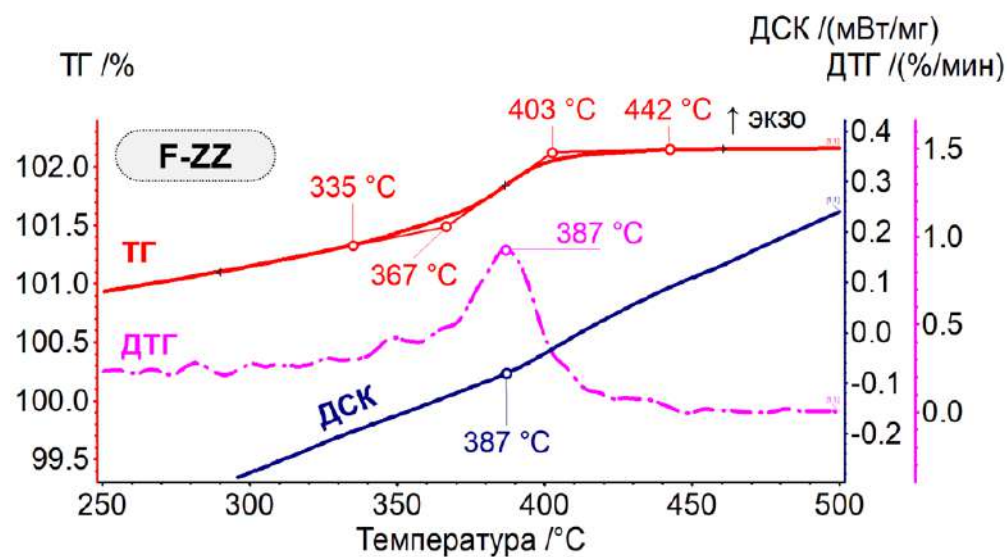
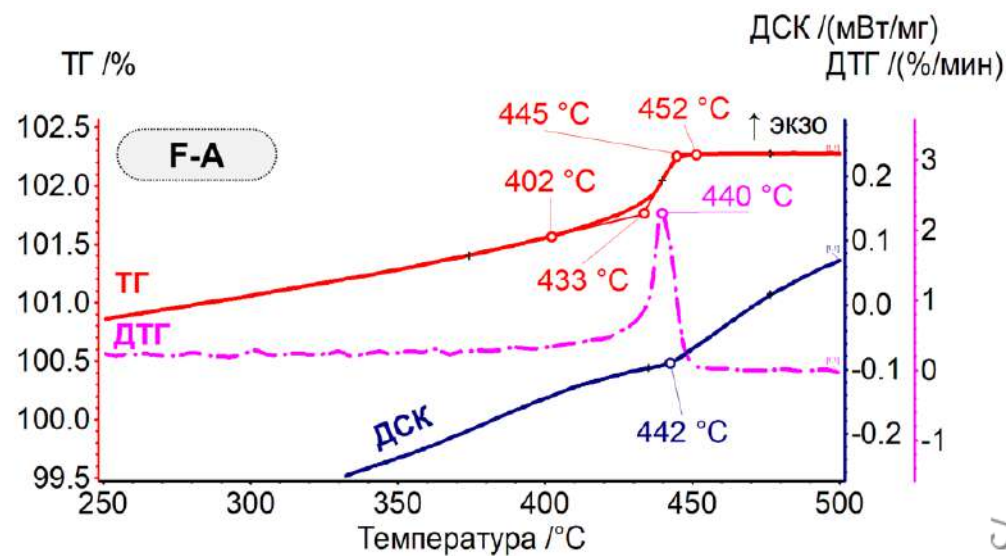
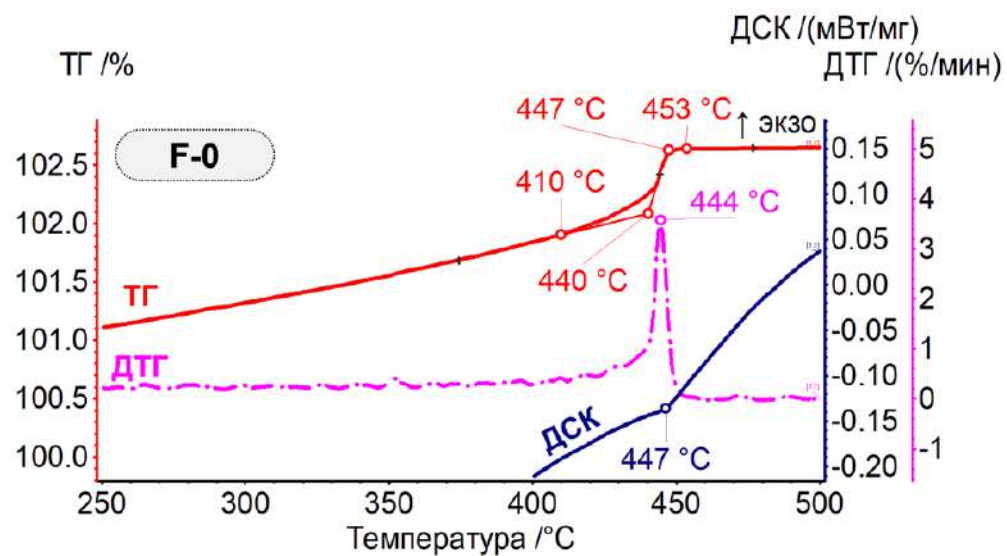


Рисунок 2.18 – Термограммы БГФ образцов в области магнитного фазового перехода «ферромагнетик → парамагнетик»

Как было ранее отмечено, в ферритмагнитных материалах обменное взаимодействие происходит через кислородные связи, которые передают спиновый момент между ионами магнитоактивных элементов. Диамагнитные катионы, такие как цинк и цирконий, не вносят вклада в магнитный момент, так как у них нет неспаренных электронов. Когда эти катионы замещают ионы железа, они прерывают цепочки обменного взаимодействия, ослабляя магнитное упорядочение в материале. Это приводит к тому, что для разрушения магнитного порядка требуется меньше тепловой энергии, и, следовательно, наблюдаемая температура Кюри в образцах F-ZZ и F-AZZ значительно ниже по сравнению с исходным составом F-0. Как отмечалось ранее, замещение алюминия на железо не вызывает сильных искажений кристаллической решетки, так как размер иона Al^{3+} близок к размеру иона Fe^{3+} . Соответственно, расстояния между оставшимися магнитными центрами практически не изменяются, что объясняет незначительные различия в температурах Кюри между образцами F-0 и F-A, с одной стороны, и F-ZZ и F-AZZ, с другой.

На рисунке 2.15 также хорошо заметно, что при увеличении концентрации допирующих катионов в составе феррита происходит постепенное расширение весовой ступени (увеличивается параметр ΔT). Причиной этому может служить неравномерное распределение разнородных катионов по всему объёму порошков, что приводит к образованию внутри образцов множества локальных областей с различными температурами Кюри. Такие неоднородности могут вызывать расширение температурного интервала, в течение которого происходит магнитный фазовый переход.

В ходе синхронного термического анализа смеси порошков F-0 – F-AZZ (рис. 2.16) были выявлены важные результаты. На ДТГ-кривой наблюдались два пика с температурными координатами $381^{\circ}C$ и $443^{\circ}C$, которые практически полностью совпадают с соответствующими координатами, полученными для образцов F-AZZ и F-0 ($382^{\circ}C$ и $444^{\circ}C$, соответственно). Аналогичным образом, на кривой ДСК зафиксированы два излома при $381^{\circ}C$ и $445^{\circ}C$, которые также близки к точкам, зарегистрированным на ДСК-кривых отдельных образцов ($383^{\circ}C$ и

442°C). Таким образом, синхронный термический анализ позволил успешно разделить фазы в данной смеси, что не удалось достичь методами рентгенофазового анализа. Кроме того, наблюдалась взаимосвязь между положениями максимумов на ДТГ-кривых и изломов на ДСК-кривых. Эти параметры оказались практически полностью идентичными для всех исследованных образцов, что говорит о высокой корреляции между повышением веса при термомагнитометрических измерениях и изменением теплоёмкости ферритов при магнитных фазовых превращениях.

2.7 Выводы по второй главе

1. При увеличении частотно-временных режимов измельчения порошков в шаровых мельницах происходит закономерный рост энергонапряжённости помола. При этом в вибрационно-планетарных мельницах этот рост протекает более умеренно по сравнению с планетарными аналогами. При этом при одних и тех же оборотах стаканов мельниц значения энергонапряжённости выше при измельчении в планетарных мельницах по сравнению с мельницами вибрационно-планетарного типов.

2. Произведен анализ температуры Кюри контрольного магнитного образца различными методами. Установлено, что температура завершения перехода материала в ферримагнитное состояние, измеренная термомагнитометрически на стадии охлаждения, соответствует точкам перегиба кривой начальной магнитной проницаемости $\mu_0(T)$ и излома графика удельного электрического сопротивления $\ln\rho(T)$. Это создаёт основу для повышения воспроизводимости результатов при контроле параметров магнитных фазовых превращений ферритовых материалов. На основе сравнительного анализа была разработана методика корректного определения температуры Кюри термомагнитометрией.

3. Координаты пика ДТГ-кривой и экстраполированного конца ТГ-кривой не зависят от скорости нагрева при термомагнитометрических измерениях. В контексте настоящего исследования приоритет анализа термограмм на стадии

нагрева обуславливается тем, что на данной стадии фиксируется исходная доменная структура порошка, подвергнутого механическому воздействию в шаровых мельницах. В отличие от этого, стадия охлаждения сопровождается процессом восстановления ферромагнитной доменной структуры, который может утрачивать чёткую связь с исходными структурными особенностями измельчённых порошков.

4. Термомагнитометрический метод магнитотвёрдых бариевых ферритовых порошков и их смеси ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaZn}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$), продемонстрировал повышенную чувствительность и способность разделять компоненты даже с близким фазовым составом. Это доказывает возможность не только оценивать характер протекания магнитных фазовых превращений монофазных магнитотвёрдых материалов, но контролировать фазовый состав многосоставных ферритовых композиций.

6. На основании представленной во второй главе методологии разработана структурно-методологическая схема исследования (рис. 2.19), подробно отражающая ключевые этапы настоящей работы:

- Синтез ферритов керамическим методом с последующей механической обработкой в шаровых мельницах для варьирования их структуры.
- Контроль структуры измельчённых ферритовых образцов. Используется комплекс методов контроля: рентгеновская дифрактометрия для анализа фазового состава и структуры; метод БЭТ для оценки удельной поверхности; лазерная дифракция для определения распределения частиц по размерам.
- Контроль магнитных свойств материалов. Традиционные методы (вибрационная и импульсная магнитометрия) дополняются термомагнитометрическим анализом, позволяющим определить температурные координаты магнитных фазовых переходов в окрестности температуры Кюри.
- Регрессионное моделирование, направленное на установление количественных связей между условиями измельчения, структурой и магнитными свойствами ферритов (включая результаты термомагнитометрического анализа),

что формирует фундамент для предсказательной диагностики и целенаправленного управления и контроля свойств ферритовых материалов.

- Основные результаты главы опубликованы в соавторстве в работах:

1. The Influence of Thermomagnetometric Measurement Conditions on the Recorded Curie Temperature of Cobalt-Zinc Ferrite / E. Nikolaev, E. Lysenko, A. Surzhikov, S. Bobuyok // Emerging Trends in Materials Research and Manufacturing Processes. – Cham : Springer Cham, 2023. – P. 1-10. – DOI 10.1007/978-3-031-38964-1_1. – EDN DWBOMS.

2. Сравнительный анализ экспериментальных методов определения температуры Кюри ферритовых материалов / С. А. Бобуек, А. П. Суржиков, Е. В. Николаев [и др.] // Дефектоскопия. – 2024. – № 10. – С. 16-27. – DOI 10.31857/S0130308224100026. – EDN IYFVKA.

3. Application of X-ray diffractometry and simultaneous thermal analysis for studying the phase composition of barium ferrites / S. A. Bobuyok, A. P. Surzhikov, E. V. Nikolaev [et al.] // Russian Physics Journal. – 2025. – Vol. 68, No. 3. – P. 452-460. – DOI 10.1007/s11182-025-03452-w. – EDN KMCKBN.

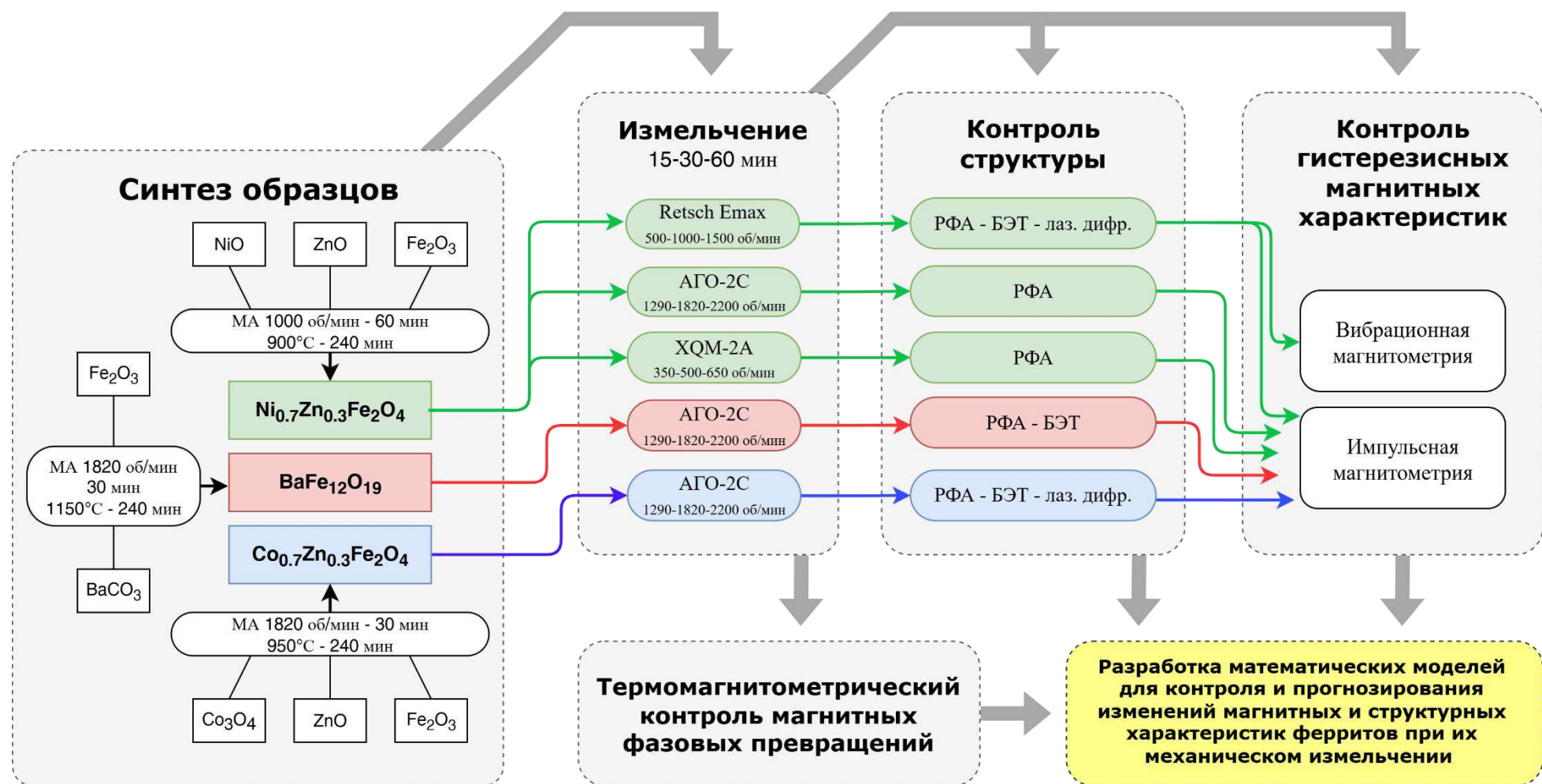


Рисунок 2.19 – Структурно-методологическая схема исследования

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРРИТОВ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРАХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Третья глава посвящена исследованию изменений структурных и магнитных характеристик ферритовых порошков, подвергшихся механическому измельчению в шаровых мельницах. Цель данной главы – выявление закономерностей изменения таких параметров, как размер ОКР, микронапряжения, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и температура Кюри от энергонапряжённости измельчения и частоты вращения мельющих тел. Отдельный акцент сделан на связи между структурными особенностями порошков и их магнитными свойствами, ранее обсуждаемой в первой главе настоящей работы. Экспериментальные данные были проанализированы и формализованы в виде регрессионных моделей, что позволяет проводить прогнозирование изменений изучаемых параметров в зависимости от выбранных технологических условий. Отдельное внимание в главе уделено методике термомагнитометрического анализа, чувствительность которого к магнитным фазовым переходам позволяет регистрировать даже незначительные изменения вблизи температуры Кюри. В работе предложен новый аспект применения метода – количественная оценка структурных параметров ферритов, коррелирующих с температурными характеристиками фазового перехода..

3.1 Контроль фазового состава и рентгеноструктурных характеристик

Дифракционные профили всех образцов НЦФ полностью описываются карточкой № 04-002-3818, соответствующей фазе $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, других фаз в образцах обнаружено не было. Значение постоянной решётки образца NZF-0 ($a = 8,3706 \text{ \AA}$) согласуется с данными, полученными в работах [45, 167] для феррита этого состава. На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы исходного образца (NZF-0), а также образцов, измельчённых в течение 60 мин в шаровых мельницах XQM-2A, Retsch Emax и АГО-2С. Видно, что с увеличением скорости

вращения стаканов, то есть с увеличением энергонапряженности измельчения, интенсивность рефлексов уменьшается и их полуширина увеличивается, что связано с уменьшением размеров частиц порошков. Сводные данные, представленные в таблице 3.1, демонстрируют тенденцию роста микронапряжений и снижения размеров ОКР при повышении энергонапряжённости измельчения.

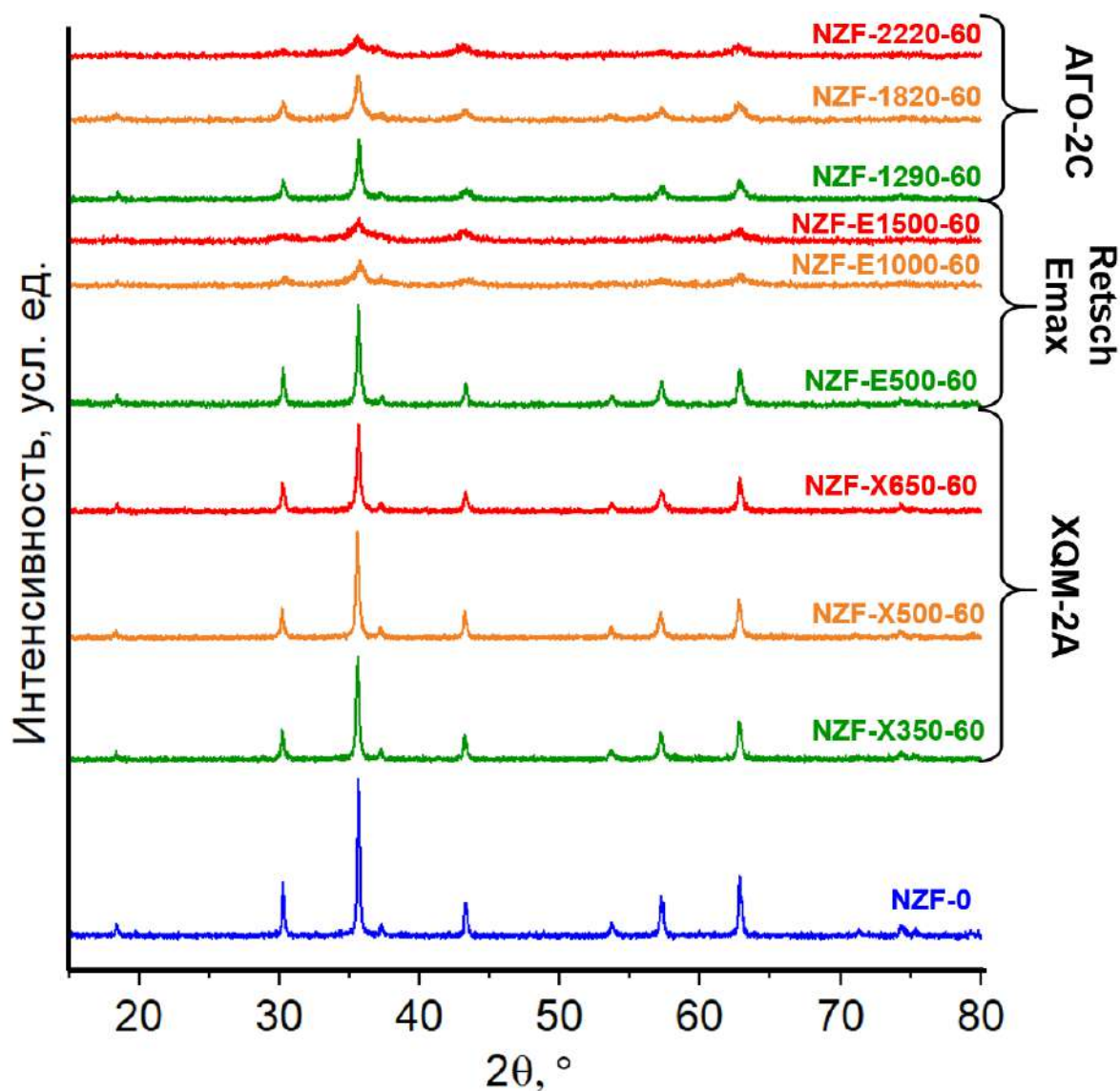


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образца NZF-0 и НЦФ-образцов, полученных при измельчении в течение 60 мин

Также для НЦФ, измельчённых в мельнице Retsch Emax, был проведён дополнительный эксперимент по их последующему отжигу при температуре 600°C в течение 60 минут. Рентгенограммы исходных и отожжённых образцов изображены на рисунке 3.2. Видно, что после отжига порошков интенсивность рефлексов увеличивается. Как показывают данные таблицы 3.1, отжиг при указанных выше режимах способствует эффективной релаксации накопленных микронапряжений, обеспечивая при этом незначительное увеличение ОКР, т.е. процессов заметного роста кристаллитов им не инициируются.

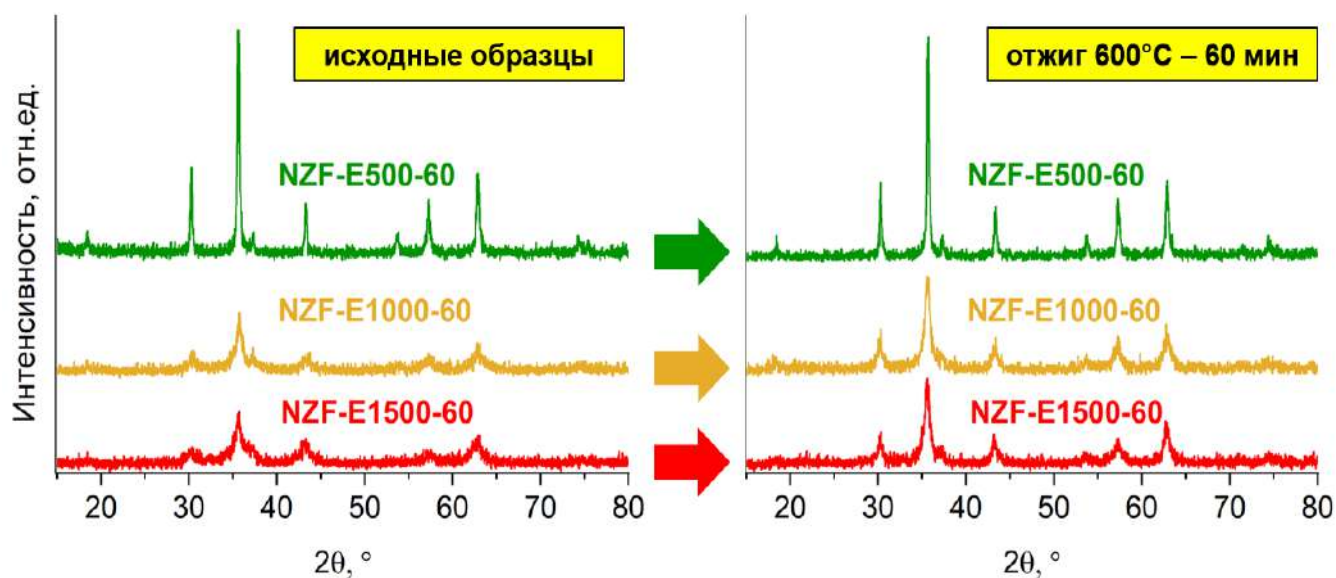


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы образцов NZF-E500-60, NZF-E1000-60 и NZF-E1500-60 до и после проведения отжига

Особенное внимание заслуживают результаты корреляционно-регрессионного анализа, выявляющие зависимость рентгеноструктурных параметров НЦФ и уровня энергонапряжённости измельчения, при котором они были получены. В частности установлено, что мягкое измельчение НЦФ (мельница XQM-2A) характеризуется широким диапазоном распределения ОКР по размерам, слабо зависящим от условий помола, но одновременно способно формировать предсказуемый уровень микронапряжений. Для образцов НЦФ, полученных в мельнице Retsch Emax регрессионный анализ позволил построить достаточно простые модели, связывающие энергонапряжённость измельчения как уровнем микронапряжений кристаллитов, так и с размером ОКР. Диаграммы рассеяния с нанесёнными линиями регрессии представлены на рисунке 3.3. Модели в целом

обладают высокими коэффициентами детерминации, что говорит об их хорошей предсказательной способности. Помимо этого, были получены регрессионные уравнения и для образцов НЦФ, измельчённых в мельнице АГО-2С. Однако они будут подробно проанализированы позже с целью их прямого сопоставления с соответствующими моделями для КЦФ и БГФ, поскольку оба последних ферритовых состава обрабатывались именно в этой мельнице.

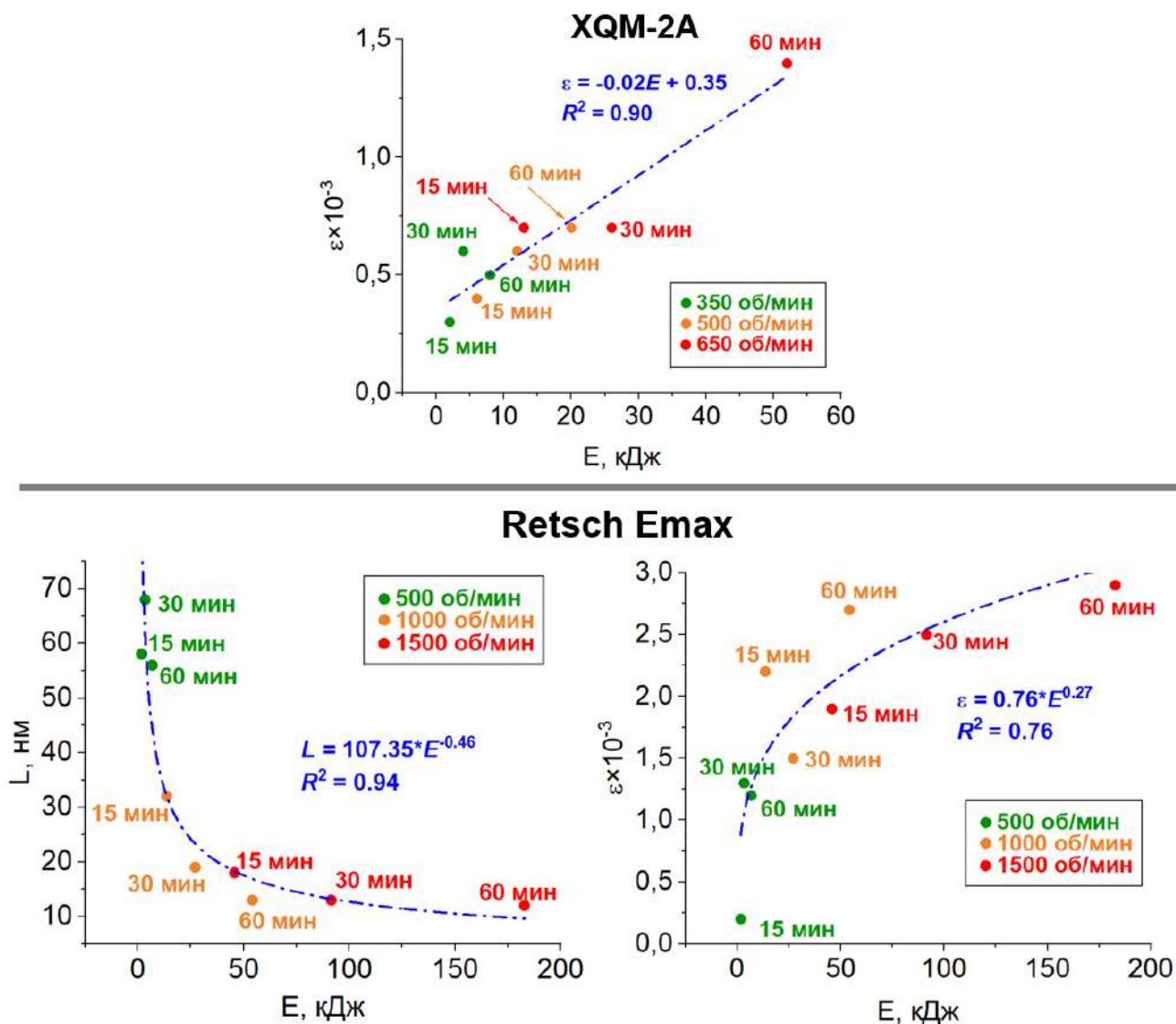


Рисунок 3.3 – Зависимость величин микронапряжений (ϵ) и размеров ОКР (L) от энергонапряжённости измельчения (E) НЦФ порошков

Таблица 3.1 – Параметры ($a=b=c$) и объём (V) элементарной ячейки; теоретическая плотность (ρ); величины микронапряжений (ϵ) и размеры областей когерентного рассеяния (L) НЦФ-образцов. Символами «*» отмечены значения после обжига порошков

Образец	$a=b=c$, Å	V , Å ³	ρ , г/см ³	L , нм	$\epsilon \cdot 10^3$
NZF-0	8,3706	586,5024	5,3533	69	0,3
NZF-X350-15	8,3698	586,3342	5,3548	60	0,3
NZF-X350-30	8,3697	586,3132	5,3550	65	0,6
NZF-X350-60	8,3674	585,8300	5,3594	51	0,5
NZF-X500-15	8,3686	586,0821	5,3571	57	0,4
NZF-X500-30	8,3696	586,2922	5,3552	49	0,6
NZF-X500-60	8,3679	585,9350	5,3584	56	0,7
NZF-X650-15	8,3688	586,1241	5,3567	63	0,7
NZF-X650-30	8,3707	586,5234	5,3531	61	0,7
NZF-X650-60	8,3715	586,6916	5,3515	53	1,4
NZF-E500-15	8.3766 *8.3707	586,5024 *586,5234	5,3533 *5,3531	58 *65	0.2 *0.4
NZF-E500-30	8.3700 *8.3678	587,7855 *585,9140	5,3416 *5,3586	68 *60	1.3 *0.6
NZF-E500-60	8.3724 *8.3721	586,3763 *586,8177	5,3544 *5,3504	56 *61	1.2 *1.1
NZF-E1000-15	8.3740 *8.3700	586,8177 *586,3763	5,3504 *5,3544	32 *34	2.2 *1.9
NZF-E1000-30	8.3724 *8.3747	587,3436 *587,3646	5,3456 *5,3454	19 *29	1.5 *0.7
NZF-E1000-60	8.3876 *8.3668	587,0280 *585,7040	5,3485 *5,3606	13 *14	2.7 *0.1
NZF-E1500-15	8.3790 *8.3689	590,3786 *586,1451	5,3181 *5,3565	18 *19	1.9 *0.7
NZF-E1500-30	8.3826 *8.3660	588,3330 *585,5360	5,3366 *5,3621	13 *19	2.5 *1.5
NZF-E1500-60	8.3921 *8.3671	589,0706 *585,7670	5,3299 *5,3600	12 *14	2.9 *0.1
NZF-1290-15	8.3699	586,3552	5,3546	84	1,1
NZF-1290-30	8.3721	586,8177	5,3504	56	1,0
NZF-1290-60	8.3759	587,6171	5,3431	39	2,3
NZF-1820-15	8.3706	586,5024	5,3533	56	1,6
NZF-1820-30	8.3711	586,6075	5,3523	38	2,3
NZF-1820-60	8.3785	588,1645	5,3381	21	1,6
NZF-2220-15	8.3795	588,3751	5,3362	39	2,7
NZF-2220-30	8.3802	588,5226	5,3349	18	2,6
NZF-2220-60	8.3928	591,1812	5,3109	12	3,8

Профили полученных рентгенограмм по образцам КЦФ полностью описываются карточкой ферритовой фазы $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (JCPDS #17-8598), посторонних фаз обнаружено не было. Константа кристаллической решётки образцов близка к значениям, полученным другими исследовательскими группами для данного состава феррита [168, 169]. На примере рентгенограмм, изображённых на рисунке 3.4, показано, что с увеличением энергонапряжённости измельчения происходит уменьшение интенсивности и уширение рефлексов, что уже ранее наблюдалось с профилями НЦФ-образцов.

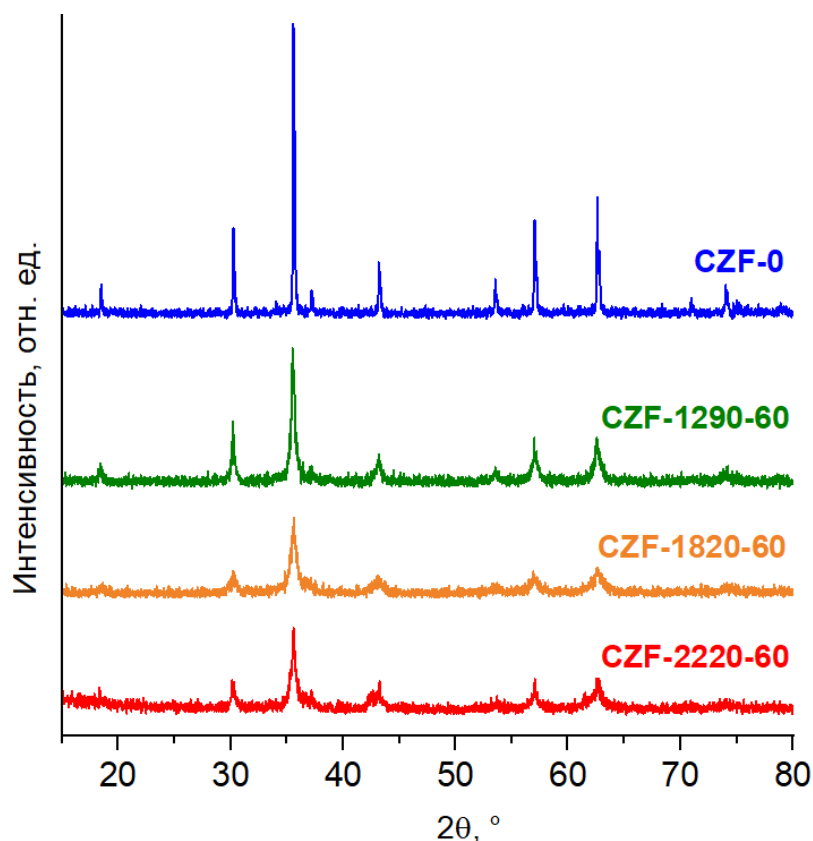


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы образцов CZF-0, CZF-1290-60, CZF-1820-60 и CZF-2220-60

Рентгеноструктурные параметры КЦФ представлены в таблице 3.2. Основные тенденции изменения этих параметров от энергонапряжённости измельчения достаточно явно прослеживаются: кристалличность ферритовых порошков снижается с увеличением частотно-временных режимов измельчения, что выражается в постепенном росте микронапряжений и уменьшении размера ОКР.

Таблица 3.2 – Параметры ($a=b=c$) и объём (V) элементарной ячейки; теоретическая плотность (ρ); величины микронапряжений (ϵ) и размеры областей когерентного рассеяния (L) КЦФ-образцов

Образец	$a=b=c$, Å	V , Å ³	ρ , г/см ³	L , нм	$\epsilon \cdot 10^3$
CZF-0	8.4129	595.4389	5.2767	94	0.3
CZF-1290-15	8.4091	594.6324	5.2839	92	0.8
CZF-1290-30	8.4091	594.6324	5.2839	73	2.0
CZF-1290-60	8.4117	595.1841	5.2790	46	2.8
CZF-1820-15	8.4068	594.1446	5.2882	60	2.5
CZF-1820-30	8.4152	595.9274	5.2724	41	2.4
CZF-1820-60	8.4150	595.8849	5.2727	19	3.0
CZF-2220-15	8.4048	593.7206	5.2920	58	1.6
CZF-2220-30	8.4032	593.3816	5.2950	42	2.6
CZF-2220-60	8.4125	595.3539	5.2774	19	4.0

По образцам БГФ в целом получены аналогичные закономерности. Профили всех рентгенограмм описываются картой ферритовой фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS № 00-039-1433). На рисунке 3.5 представлены рентгенограммы исходного образца и образцов, измельчённых в течение 60 минут. При этом наиболее интенсивный пик, соответствующий кристаллографической плоскости (114), показан в увеличенном масштабе, чтобы наглядно продемонстрировать влияние энергонапряжённости измельчения на уширение и снижение интенсивности рефлексов.

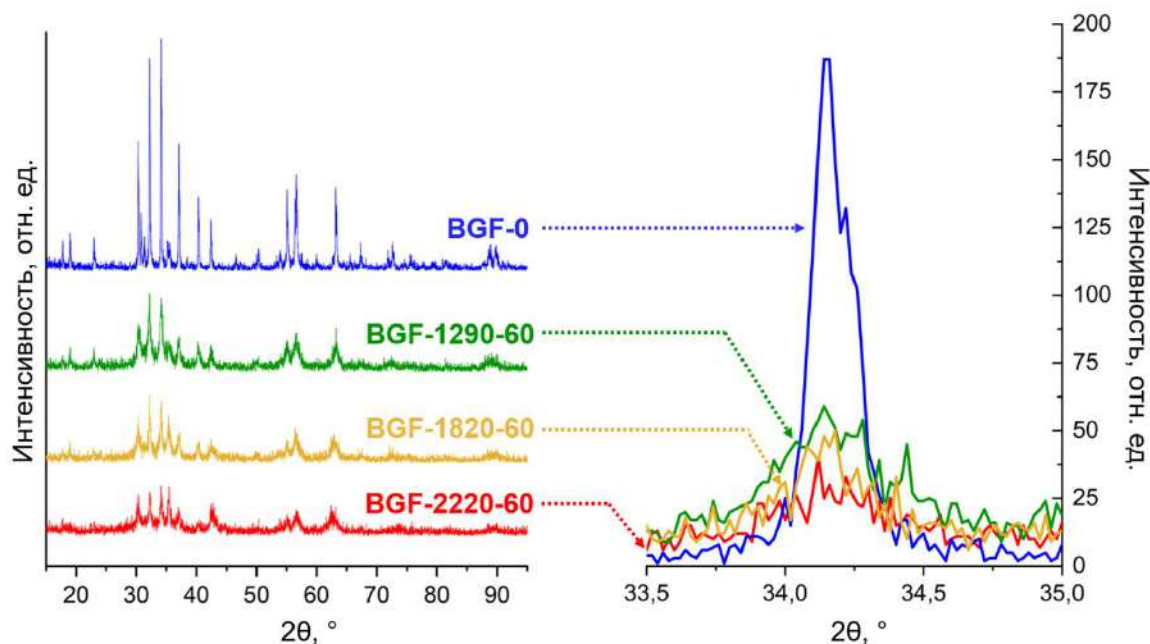


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы образцов BGF-0, BGF-1290-60, BGF-1820-60 и BGF-2220-60

Кристаллографические параметры образцов приведены в таблице 3.3. Параметры решётки неизмельчённого образца BGF-0 хорошо согласуются с литературными данными [170], при этом отношение c/a во всех образцах не превышает 3,97, что характерно для БГФ с кристаллической структурой магнетоплюмбита [171].

Таблица 3.3 – Параметры ($a=b$; c) и объём (V) элементарной ячейки; теоретическая плотность (ρ); размеры областей когерентного рассеяния (L) и величины микронапряжений (ε) образцов БГФ

Образец	$a=b$, Å	c , Å	c/a	V , Å ³	ρ , г/см ³	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
BGF-0	5,8873	23,2072	3,94	696,6036	5,2978	87	0,5
BGF-1290-15	5,8890	23,2087	3,94	697,0510	5,2944	53	1,7
BGF-1290-30	5,8921	23,1992	3,94	697,4994	5,2910	42	0,7
BGF-1290-60	5,8886	23,2613	3,95	698,5359	5,2832	37	2,3
BGF-1820-15	5,8881	23,2209	3,94	697,2043	5,2933	66	0,6
BGF-1820-30	5,8971	23,2454	3,94	700,0751	5,2715	38	3,1
BGF-1820-60	5,8919	23,2159	3,94	697,9541	5,2876	22	2,7
BGF-2220-15	5,8897	23,2278	3,94	697,7905	5,2888	47	1,9
BGF-2220-30	5,8790	23,1817	3,94	693,8775	5,3186	36	2,9
BGF-2220-60	5,8937	23,2117	3,94	698,2543	5,2853	16	4,2

На рисунке 3.6 показаны диаграммы рассеяния с нанесёнными линиями регрессии для образцов НЦФ, КЦФ и БГФ (АГО-2С). Построенные регрессионные уравнения позволяют оценивать и контролировать изменения микронапряжений и размера ОКР в зависимости от энергонапряжённости измельчения. Все представленные уравнения демонстрируют степенную зависимость типа $f(x)=a \times x^b$, однако их параметры a и b заметно различаются. Вероятно, это обусловлено различными физическими свойствами каждого феррита и, соответственно, различным уровнем чувствительности к внешним механическим воздействиям. Это указывает на потребность в раздельном подходе к моделированию зависимостей рентгеноструктурных параметров от энергонапряжённости измельчения для каждого отдельного класса ферритов.

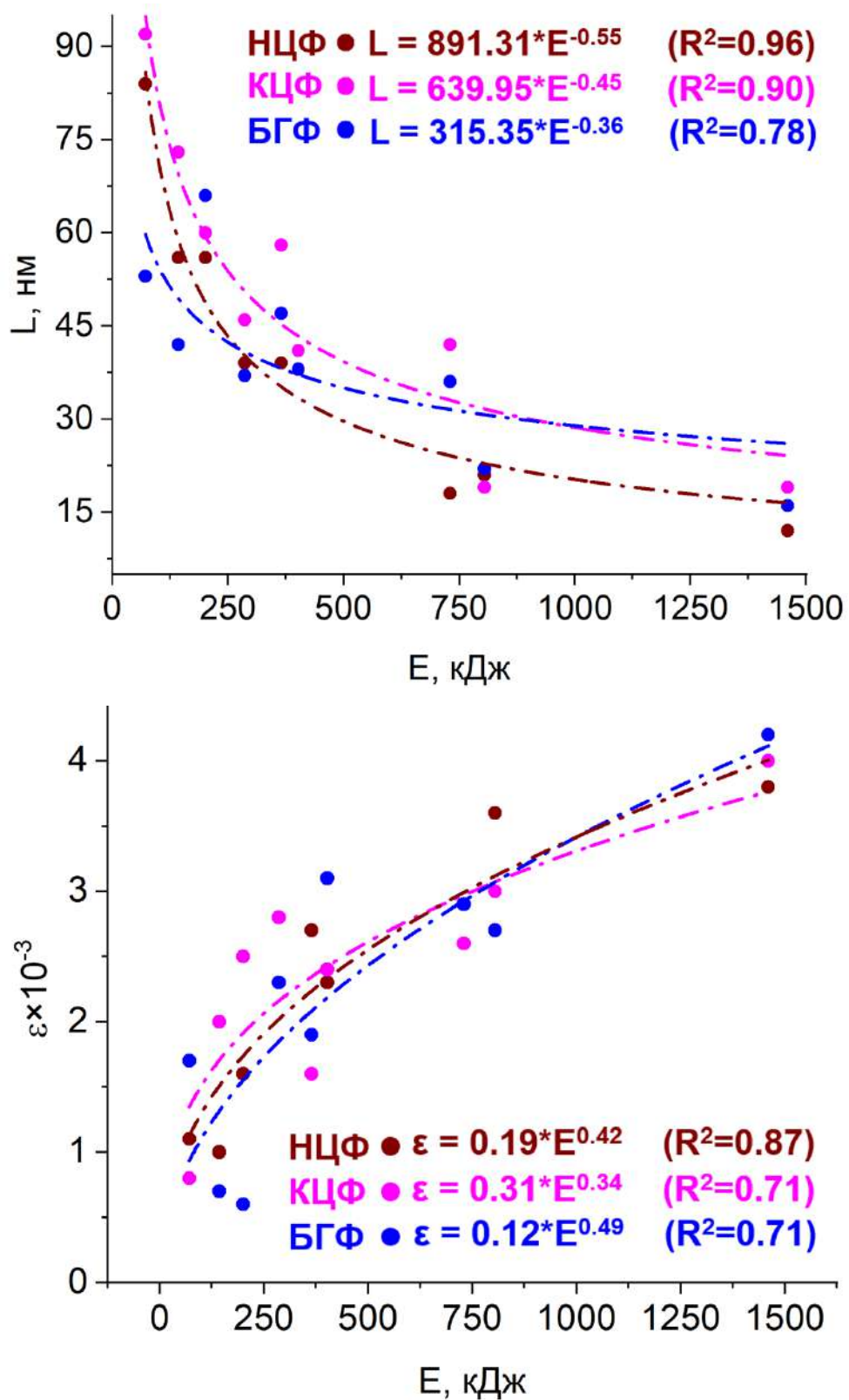


Рисунок 3.6 – Зависимости размера ОКР (L) и микронапряжений (ε) от энергонапряжённости измельчения (E) образцов НЦФ, КЦФ и БГФ в планетарной шаровой мельнице АГО-2С

3.2 Контроль удельной площади поверхности

На диаграммах рассеяния, представленных на рисунке 3.7, отображены зависимости изменения удельной площади поверхности НЦФ, КЦФ и БГФ от частотно-временных параметров измельчения. Несмотря на отсутствие универсальных закономерностей для каждого типа ферритов, можно отследить некоторые частные особенности. Например, у образцов НЦФ, измельчённых в мельнице Retsch Emax, наибольшее значение удельной поверхности наблюдается при средних частотно-временных показателях, а более энергоёмкие режимы приводят к постепенному уменьшению этого структурного показателя, что вероятно связано с агломерационными процессами, приводящими к укрупнению ферритовых порошинок.

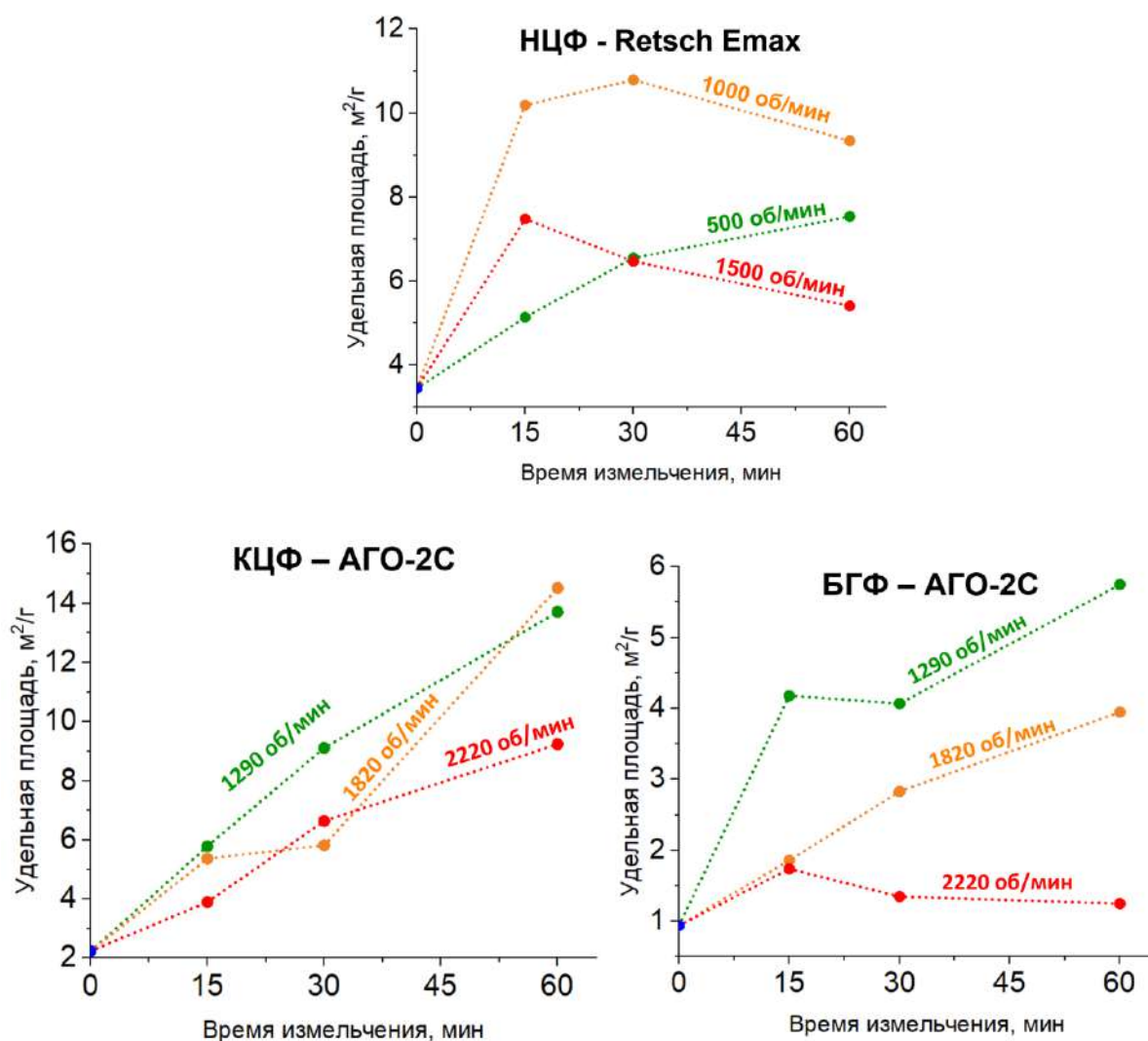


Рисунок 3.7 – Зависимость удельной площади поверхности образцов НЦФ, КЦФ и БГФ от режима измельчения

В КЦФ при частоте измельчения 1290 об/мин удельная поверхность сначала резко возрастает до $4,18 \text{ м}^2/\text{г}$ при 15 минутах измельчения, затем стабилизируется и вновь медленно растет до максимального значения в $5,75 \text{ м}^2/\text{г}$ при 60 минутах измельчения. При частоте 1820 об/мин наблюдается умеренный рост удельной поверхности, который достигает своего максимума в $3,95 \text{ м}^2/\text{г}$ при 60 минутах измельчения. При максимальной частоте измельчения (2220 об/мин) динамика противоположна: удельная поверхность падает практически монотонно вплоть до минимума в $1,25 \text{ м}^2/\text{г}$. Предполагается, что уменьшение удельной поверхности при высоких энергонапряженностях измельчения связано преимущественно с эффектом агломерации частиц, создающим барьеры для проникновения молекул газа. В то же время более низкие значения энергонапряженности стимулируют формирование активных центров адсорбции, что и приводит к росту удельной поверхности частиц.

В образцах БГФ при частоте измельчения 1290 об/мин удельная поверхность сначала резко возрастает до $4,18 \text{ м}^2/\text{г}$ при 15 минутах измельчения, затем стабилизируется и вновь медленно растет до максимального значения в $5,75 \text{ м}^2/\text{г}$ при 60 минутах измельчения. При частоте 1820 об/мин наблюдается умеренный рост удельной поверхности, который достигает своего максимума в $3,95 \text{ м}^2/\text{г}$ при 60 минутах измельчения. При максимальной частоте измельчения (2220 об/мин) динамика противоположна: удельная поверхность падает вплоть до минимума в $1,25 \text{ м}^2/\text{г}$.

В целом, несмотря на некоторые общие закономерности изменения удельной площади поверхности от режимов измельчения, данный параметр имеет свои отличительные особенности у каждой группы ферритов, даже измельченных в одних и тех же условиях (КЦФ и БГФ). Это обстоятельство существенно осложняет формализацию зависимостей, связывающих режимы измельчения с данным структурным параметром. Вместе с тем, контроль удельной поверхности имеет большое значение для каталитических применений, что определяет актуальность его исследования для широкого спектра ферритовых материалов.

3.3 Контроль гранулометрического состава

На рисунке 3.8 приведены объёмные распределения частиц в интегральной и дифференциальной форме для исходного образца NZF-0 и образцов, измельчённых в течение 60 мин. Отчётливо наблюдается рост как микронной, так и субмикронной фракций при частоте измельчения 500 об/мин (NZF-E500-60), при этом распределение частиц принимает явный бимодальный вид. При увеличении частоты вращения распределение частиц трансформируется в унимодальное с узким диапазоном размеров, где доминирует крупнодисперсная фракция, сформированная за счёт агломерации мелких частиц.

Аналогичные процессы агломерации при высокоэнергетическом измельчении прослеживаются на гистограммах распределения порошков КЦФ, полученных в планетарной мельнице АГО-2С (рис. 3.9). Исходный образец CZF-0 характеризуется бимодальным распределением, что позволяет чётко выделить мелко- и крупнодисперсную составляющие. В образце CZF-1290-15 наблюдается увеличение доли мелкодисперсной фракции, сопровождающееся смещением соответствующего пика в субмикронную область, что указывает на эффективное диспергирование материала на начальном этапе обработки. Увеличение времени помола до 30 мин (CZF-1290-30) приводит к дальнейшей интенсификации измельчения: пик мелкодисперсной фракции смещается в левую сторону по размерной шкале. Однако при продолжительности обработки 60 мин (CZF-1290-60) характер распределения кардинально меняется: оно становится унимодальным с ярко выраженным максимумом крупнодисперсной фракции. Данный эффект объясняется тем, что при высокой энергонапряжённости измельчения скорость агломерации начинает преобладать над скоростью разрушения частиц, что приводит к укрупнению порошка и формированию плотных агломератов, устойчивых к дальнейшему диспергированию. Подобное поведение характерно для высокодисперсных порошков с развитой удельной поверхностью и свидетельствует о необходимости оптимизации временных режимов измельчения с учётом достижения равновесия между диспергированием и агломерацией.

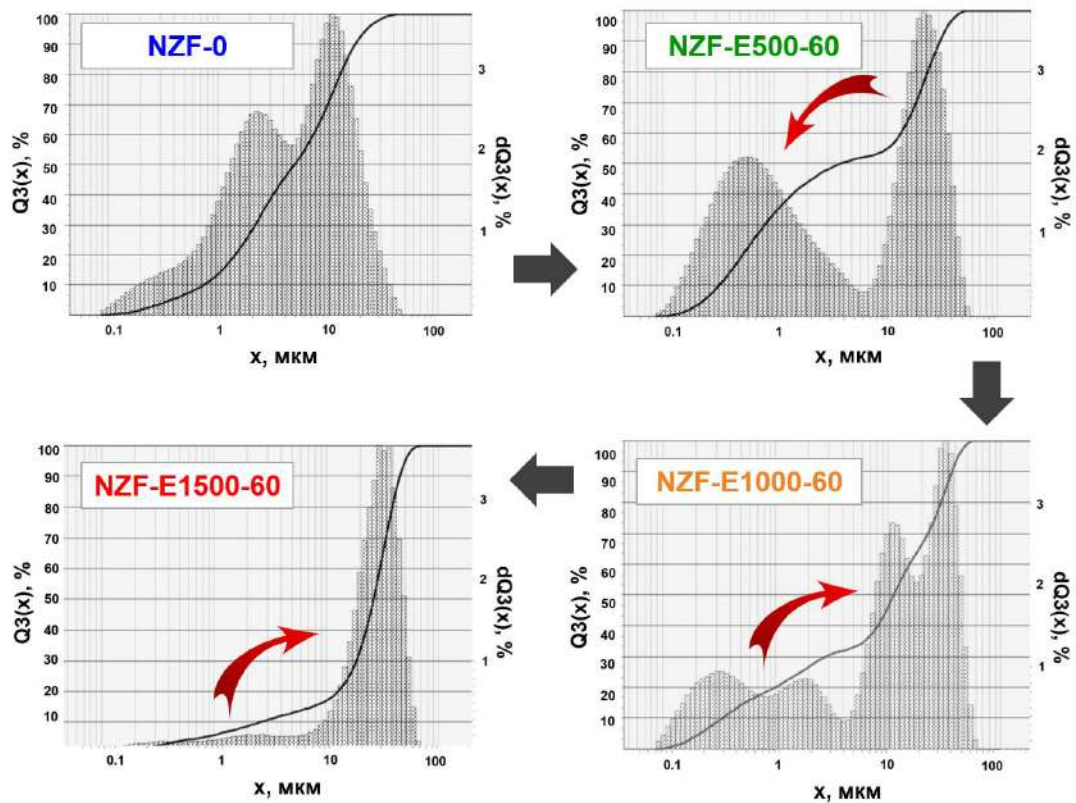


Рисунок 3.8 – Объёмное распределения частиц по размеру (Q3) в образцах NZF-0, NZF-E500-60, NZF-E1000-60 и NZF-E1500-60

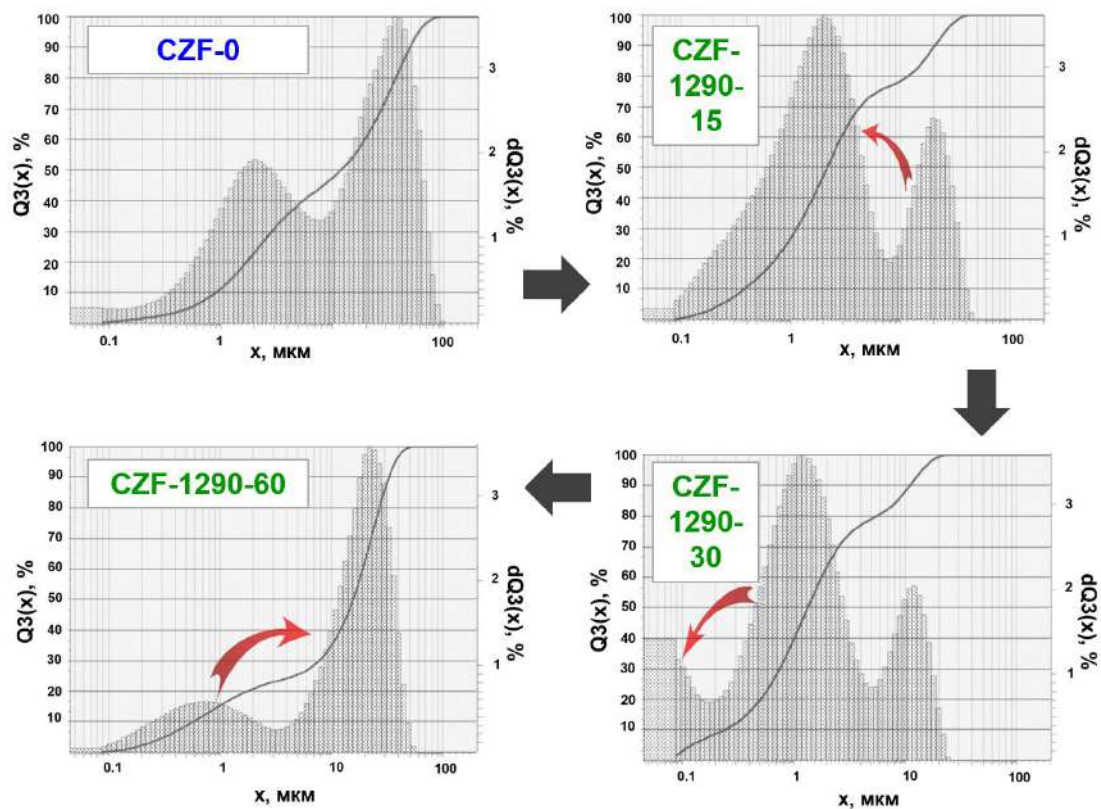


Рисунок 3.9 – Объёмное распределения частиц по размеру (Q3) в образцах CZF-0, CZF-1290-15, CZF-1290-30 и CZF-1290-60

Формализация изменений размеров частиц ферритов от условий измельчения вызывает весьма серьёзные затруднения из-за сложности картин распределения (гистограмм), которые характеризуются целой системой статистических параметров. Тем не менее, при анализе объёмных распределений частиц по размерам по результатам лазерной дифракции наиболее репрезентативным параметром является диаметр Де Брукера $D_{4,3}$ [172]. Преимущество данного параметра заключается в том, что он крайне чувствителен к крупным частицам, которые занимают наибольший объём порошка. Наличие более мелких частиц, занимающих незначительный объём исследуемого порошка, влияет на его показания слабо. Расчёт параметра $D_{4,3}$ производится по формуле (3.1):

$$D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}, \quad (3.1)$$

где n_i – частота встречаемости частиц, имеющих средний диаметр D_i .

Рассмотрение закономерностей изменения $D_{4,3}$ в образцах КЦФ от частотно-временных режимов получения образцов (рисунок 3.10) позволяет выявить определённые тенденции.

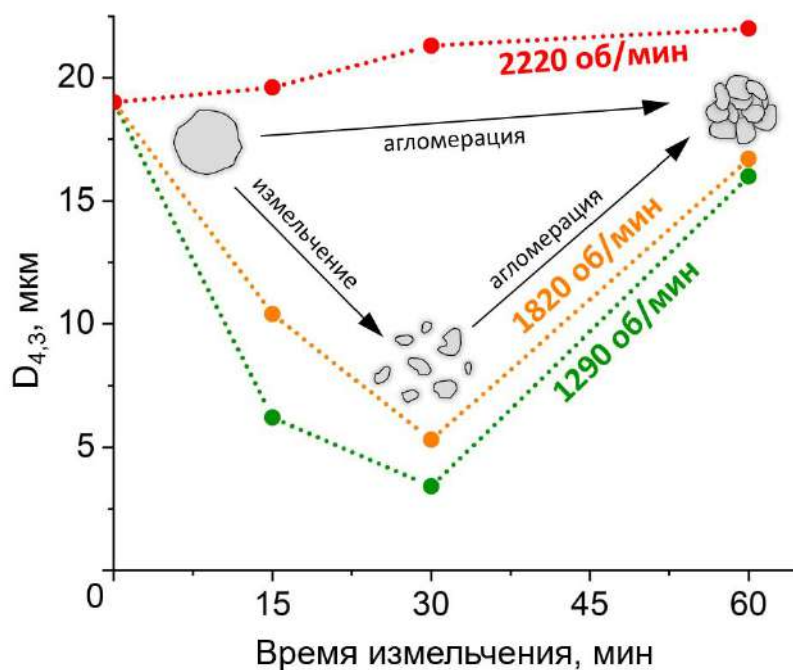


Рисунок 3.10 – Зависимость диаметра Де-Брукера ($D_{4,3}$) от режима получения КЦФ-образцов

Общая закономерность изменения $D_{4,3}$ от времени измельчения наблюдается при 1290 и 1820 об/мин. В данных режимах с увеличением времени измельчения до 30 мин происходит уменьшение величины $D_{4,3}$, что связано с уменьшением размеров частиц порошка. Однако дальнейшее измельчение приводит к образованию порошка с размером частиц, сравнимым с изначальным, вследствие агломерирования мелких частиц. В образцах, полученных при частоте 2220 об/мин, величина $D_{4,3}$ монотонно возрастает с увеличением времени измельчения.

В целом агломерирование частиц при сухом измельчении порошков – достаточно распространённое явление. Например, в работе [173] именно данный фактор рассматривали в качестве основной причины уменьшения удельной поверхности измельчённого в шаровой мельнице порошка BaTiO_3 . В работе [174] также наблюдали на СЭМ-изображениях агломерацию частиц порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при его диспергировании в широком временном диапазоне.

3.4 Контроль гистерезисных магнитных характеристик

Результаты измерения намагниченности насыщения методом импульсной магнитометрии показывают хорошую корреляцию с размерами ОКР ферришпинелей (НЦФ, КЦФ) и умеренную корреляцию с ОКР в образцах БГФ. Эту зависимость удобно проследить на представленных диаграммах рассеяния (см. рисунок 3.11). Стоит также отметить, что значения намагниченности позволяют проводить косвенную оценку фазового состава магнитных материалов посредством сравнения с литературными данными. Например, измеренная величина намагниченности насыщения образца CZF-0, которая составила $79.87 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, близка к значениям, полученным для феррита состава $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в работах [175] ($76.61 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), [176] ($82.22 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) и [177] ($85.62 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). Разброс значений намагниченности, вероятно, связан с различиями в структуре ферритовых образцов, полученных различными методами.

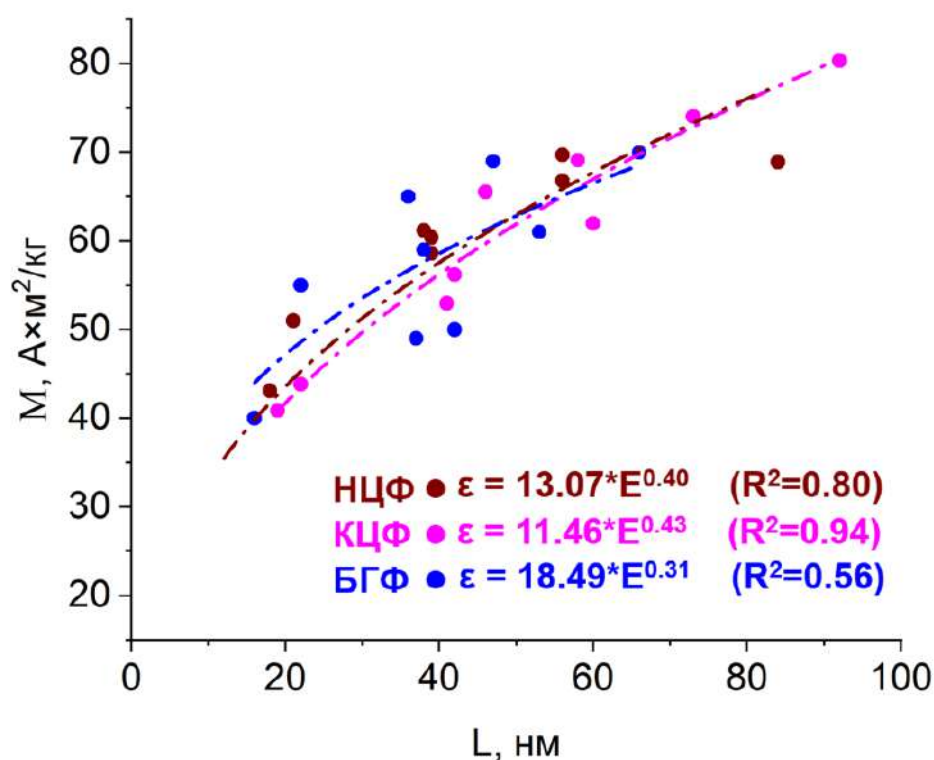


Рисунок 3.11 – Зависимости намагниченности насыщения (M_s) от размера ОКР (L)
НЦФ, КЦФ и БГФ

Отдельно для визуального сравнения на рисунке 3.12 представлены петли гистерезиса образцов NZF-0, NZF-E500-60, NZF-E1000-60 и NZF-E1500-60, полученные методом вибрационной магнитометрии. Здесь также хорошо заметно, что с увеличением энергонапряжённости измельчения намагниченность образцов уменьшается, что является следствием возрастающей кристаллической дефектности, при которой уменьшается число возможных сверхобменных взаимодействий. Примечательно, что изменения коэрцитивной силы от энергонапряжённости носят немонотонный характер. Ранее в литературном обзоре обсуждалась зависимость данной гистерезисной характеристики от размера частиц [119]: она повышается до определённого критического размера частиц, ниже которого начинается проявление суперпарамагнетизма, а затем снова снижается. Согласно этим данным, можно говорить о том, что минимальный размер частиц был достигнут при умеренно высоких режимах измельчения (образец NZF-E1000-60). Дальнейшее повышение интенсивности механического воздействия привело к росту размеров кристаллитов вследствие локальных перегревов (во время ударных воздействий и трения в размольной гарнитуре) и сопутствующей при этом

рекристаллизации. Важно подчеркнуть, что данная гипотеза напрямую не противоречит результатам, полученным при БЭТ-анализе и лазерной дифракции, так как указанные методы характеризуют размеры частиц и их агломератов, а не составляющие их кристаллиты.

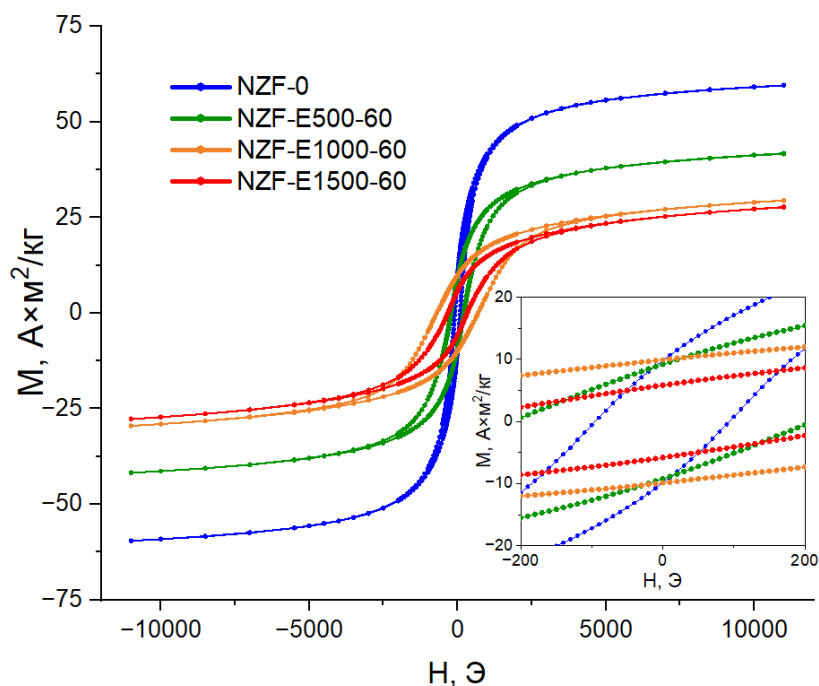


Рисунок 3.12 – Петли гистерезиса образцов NZF-0, NZF-E500-60, NZF-E1000-60 и NZF-E1500-60

3.5 Терромагнитометрический контроль магнитных фазовых превращений в области температуры Кюри

Результаты терромагнитометрии НЦФ, измельчённых в XQM-2A, представлены на рисунке 3.13. Сильной корреляции параметров магнитного фазового перехода с параметрами структуры и магнитными характеристиками образцов не наблюдается при использовании мягкого режима измельчения. Температуры начала и конца магнитофазового перехода варьируются соответственно в пределах 409-413 °С и 436-439 °С в зависимости от режимов измельчения. При этом температура ДТГ-пика составила 421-423 °С. Тем не менее, высота ТГ-ступеней на термограммах измельчённых образцов заметно ниже, чем у исходного образца F-0. Этот эффект может свидетельствовать о наличии структурных изменений, повлиявших на снижение намагниченности порошков.

Таким образом, результаты термомагнитометрического анализа дополняют данные рентгенофазового анализа, допуская существование тонких механических воздействий на структуру ферритов, даже при отсутствии существенных изменений в их фазовом составе.

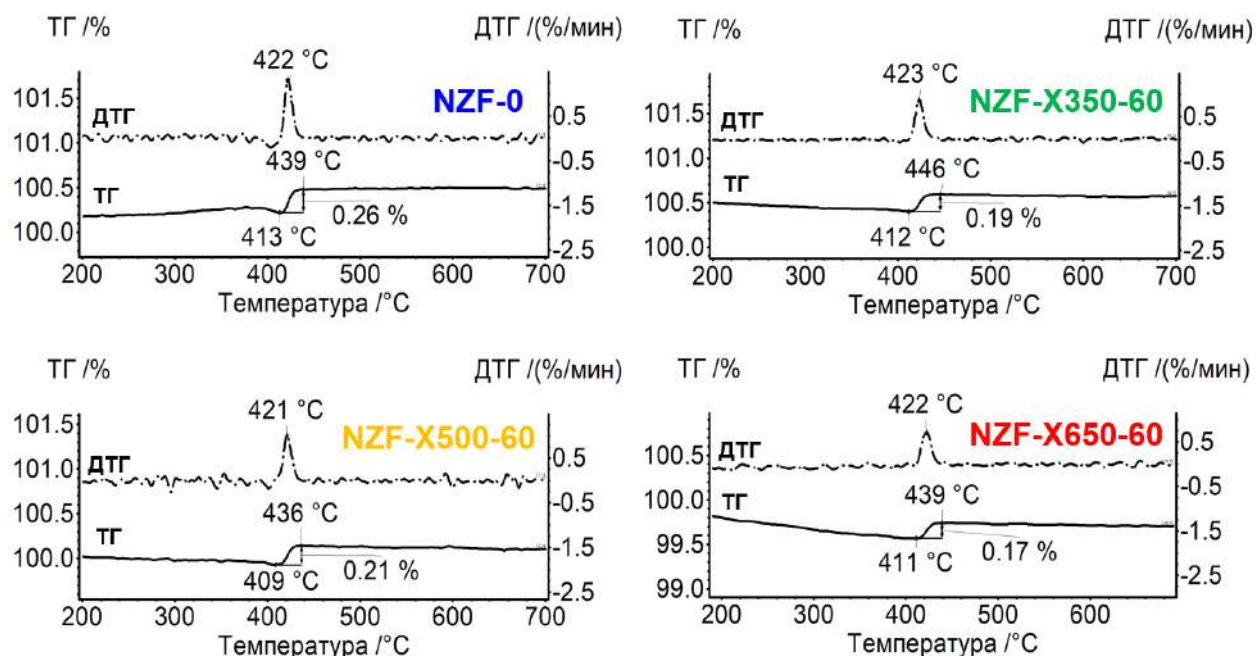


Рисунок 3.13 – Термограммы НЦФ-образцов NZF-0, NZF-X350-60, NZF-X500-60 и NZF-X650-60 на стадии нагрева

С другой стороны, у НЦФ, полученных в более жёстких режимах измельчения в шаровой мельнице Retsch Emax, уже наблюдается существенная корреляция между начальной температурой формирования ТГ-ступени (стадия нагрева). Термограммы образцов, полученных при 60-минутном измельчении, приводятся на рисунке 3.14. Диаграмма разброса «Размер ОКР – Начальная температура перехода» изображена на рисунке 3.15. В таблице 3.4 дополнительно приводятся параметры магнитного фазового перехода всех измельчённых в Retsch Emax образцов НЦФ. Здесь хорошо заметно, что с увеличением энергонапряжённости измельчения начальная температура формирования ТГ-ступени монотонно уменьшается, т.е. магнитные свойства феррит начинают терять при более низких температурах.

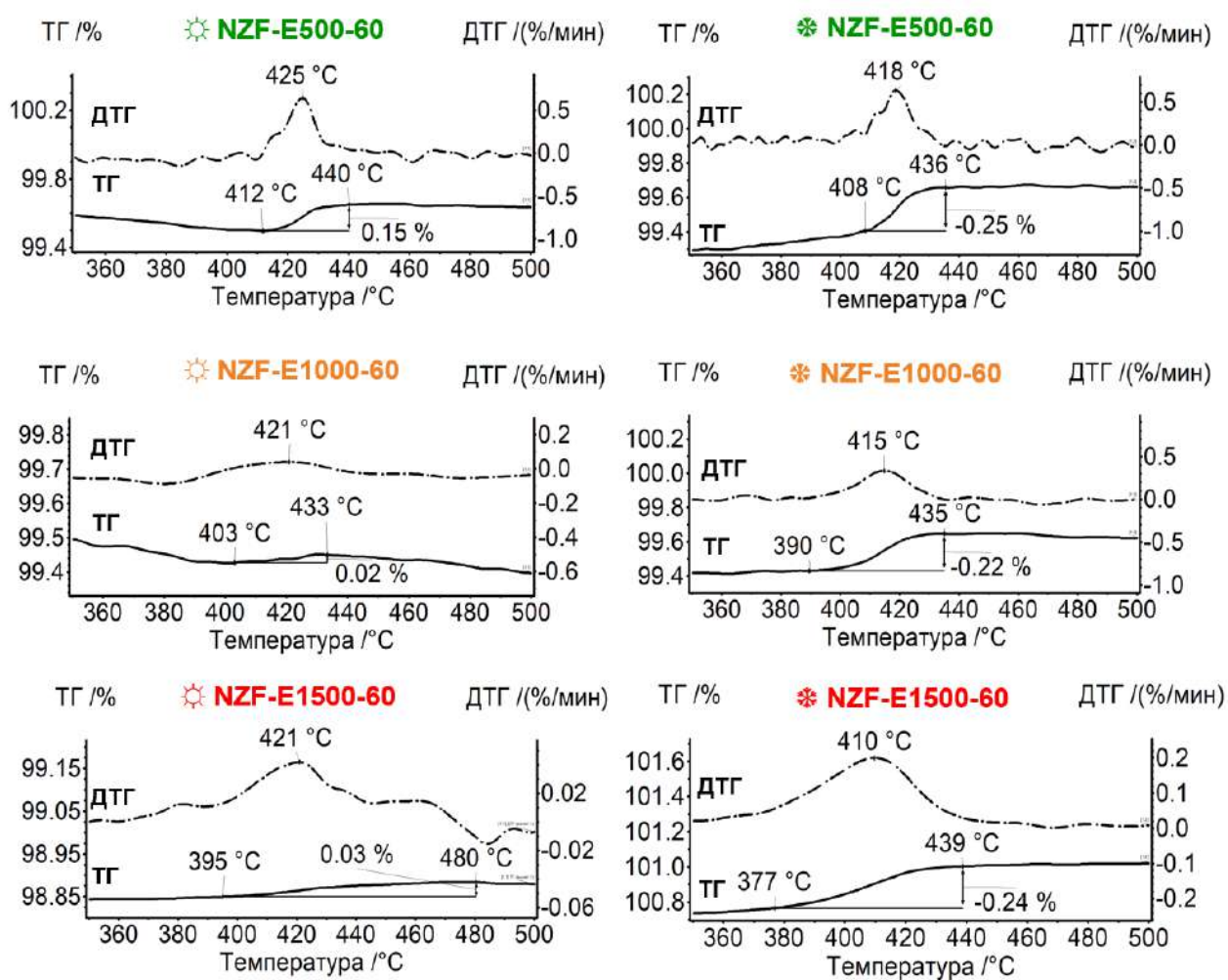


Рисунок 3.14 – Термограммы образцов NZF-E500-60, NZF-E1000-60 и NZF-E1500-60, полученные при нагреве (☀) и охлаждении (❄)

Таблица 3.4 – Параметры термограмм в области температуры Кюри образцов НЦФ (Retsch Emax), полученные на стадии нагрева (☀) и охлаждения (❄)

Образец	$T_{\text{ДТГ}}, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$		$\Delta m, \%$	
	☀	❄	☀	❄	☀	❄	☀	❄
NZF-E500-15	420	418	411	446	430	399	0.20	0.30
NZF-E500-30	423	419	410	435	444	401	0.17	0.28
NZF-E500-60	425	418	412	408	436	440	0.15	0.25
NZF-E1000-15	421	419	408	438	440	394	0.10	0.29
NZF-E1000-30	422	418	400	435	432	397	0.06	0.27
NZF-E1000-60	421	415	403	390	433	435	0.02	0.22
NZF-E1500-15	424	419	398	445	398	394	0.10	0.27
NZF-E1500-30	424	415	396	433	396	394	0.11	0.25
NZF-E1500-60	421	410	390	439	480	377	0.03	0.24

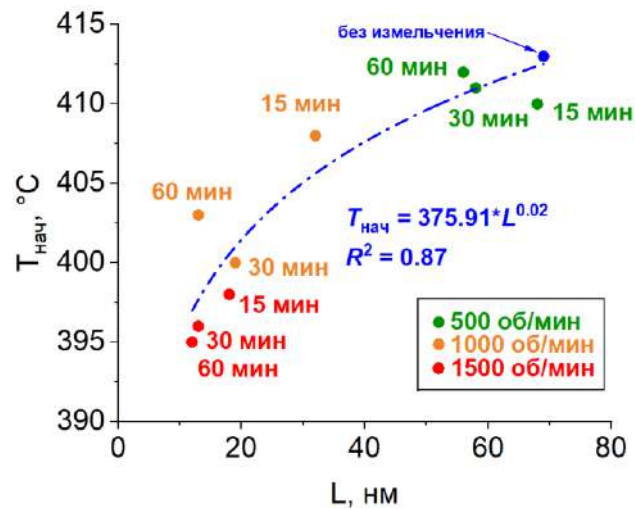


Рисунок 3.15 – Зависимость начальной температуры перехода «ферримагнетик $\rightleftharpoons$ парамагнетик» ($T_{\text{нач}}$) от размера ОКР (L) в НЦФ, измельчённых в Retsch Emax

Сильная корреляция между начальной температурой перехода и размером ОКР характерна также для всех образцов, измельчённых в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Соответствующие диаграммы разброса с нанесёнными линиями регрессии приводятся на рисунке 3.16. Отдельно термограммы для НЦФ, КЦФ и БГФ изображены на рисунках 3.17, 3.18 и 3.19, соответственно. Параметры магнитных фазовых переходов можно увидеть в таблицах 3.5 – 3.7.

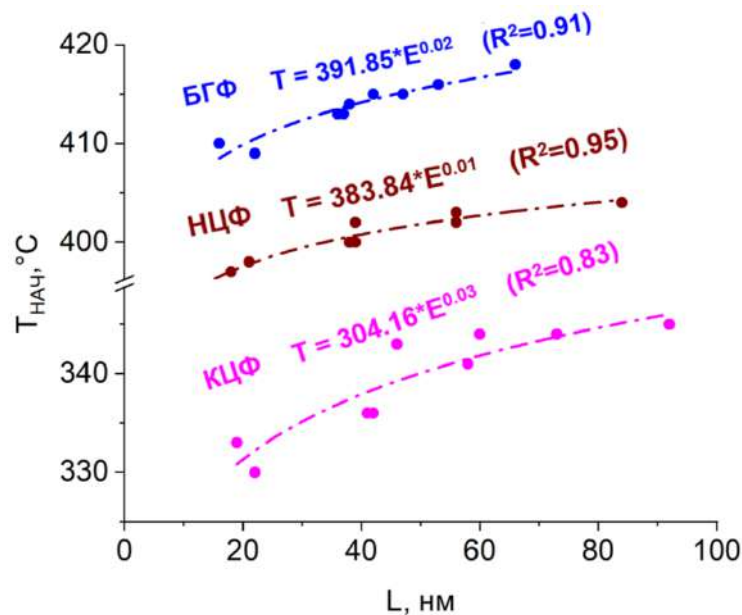


Рисунок 3.16 – Зависимости начальной температуры ($T_{\text{нач}}$) от размера ОКР (L) НЦФ, КЦФ и БГФ, измельчённых в АГО-2С

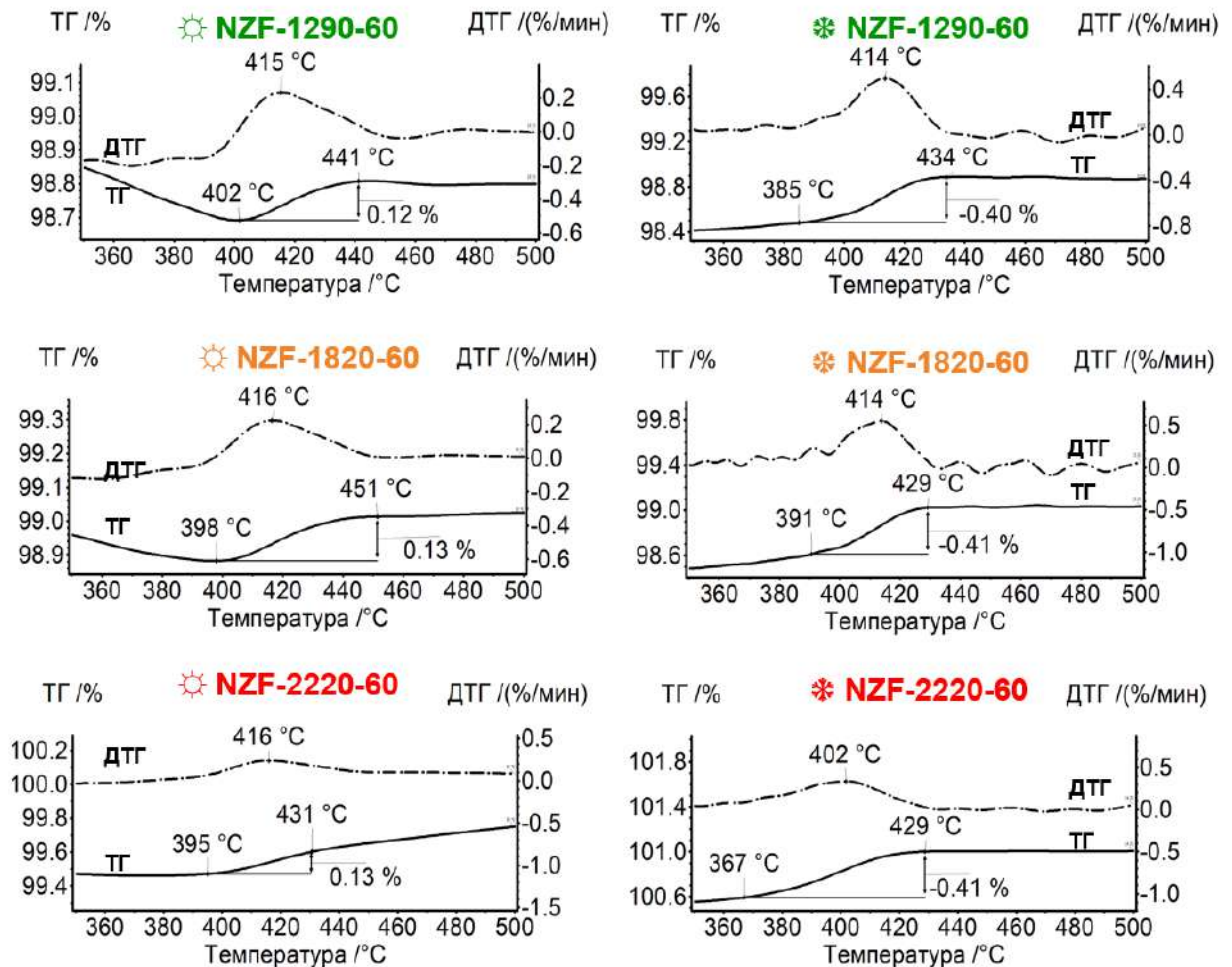


Рисунок 3.17 – Термограммы образцов NZF-1290-60, NZF-1820-60 и NZF-2220-60, полученные при нагреве (☀) и охлаждении (✱)

Таблица 3.5 – Параметры магнитного фазового перехода НЦФ: $T_{\text{ДТГ}}$ – пик ДТГ-кривой; $T_{\text{нач}}$ – начальная температура перехода; $T_{\text{кон}}$ – конечная температура перехода; Δm – весовая ступень ТГ-кривой

Образец	Нагрев				Охлаждение			
	$T_{\text{ДТГ}},$ °C	$T_{\text{нач}},$ °C	$T_{\text{кон}},$ °C	$\Delta m,$ %	$T_{\text{ДТГ}},$ °C	$T_{\text{нач}},$ °C	$T_{\text{кон}},$ °C	$\Delta m,$ %
CZF-0	355	346	379	0,21	338	357	319	-0,42
CZF-1290-15	355	345	385	0,17	337	356	321	-0,36
CZF-1290-30	359	344	378	0,13	337	356	320	-0,38
CZF-1290-60	361	343	381	0,12	337	354	317	-0,37
CZF-1820-15	358	344	377	0,12	335	356	315	-0,38
CZF-1820-30	344	336	363	0,26	335	353	319	-0,33
CZF-1820-60	343	330	370	0,23	336	355	317	-0,39
CZF-2220-15	358	344	377	0,13	336	358	321	-0,35
CZF-2220-30	347	336	395	0,2	338	367	295	-0,36
CZF-2220-60	349	332	384	0,17	337	368	289	-0,35

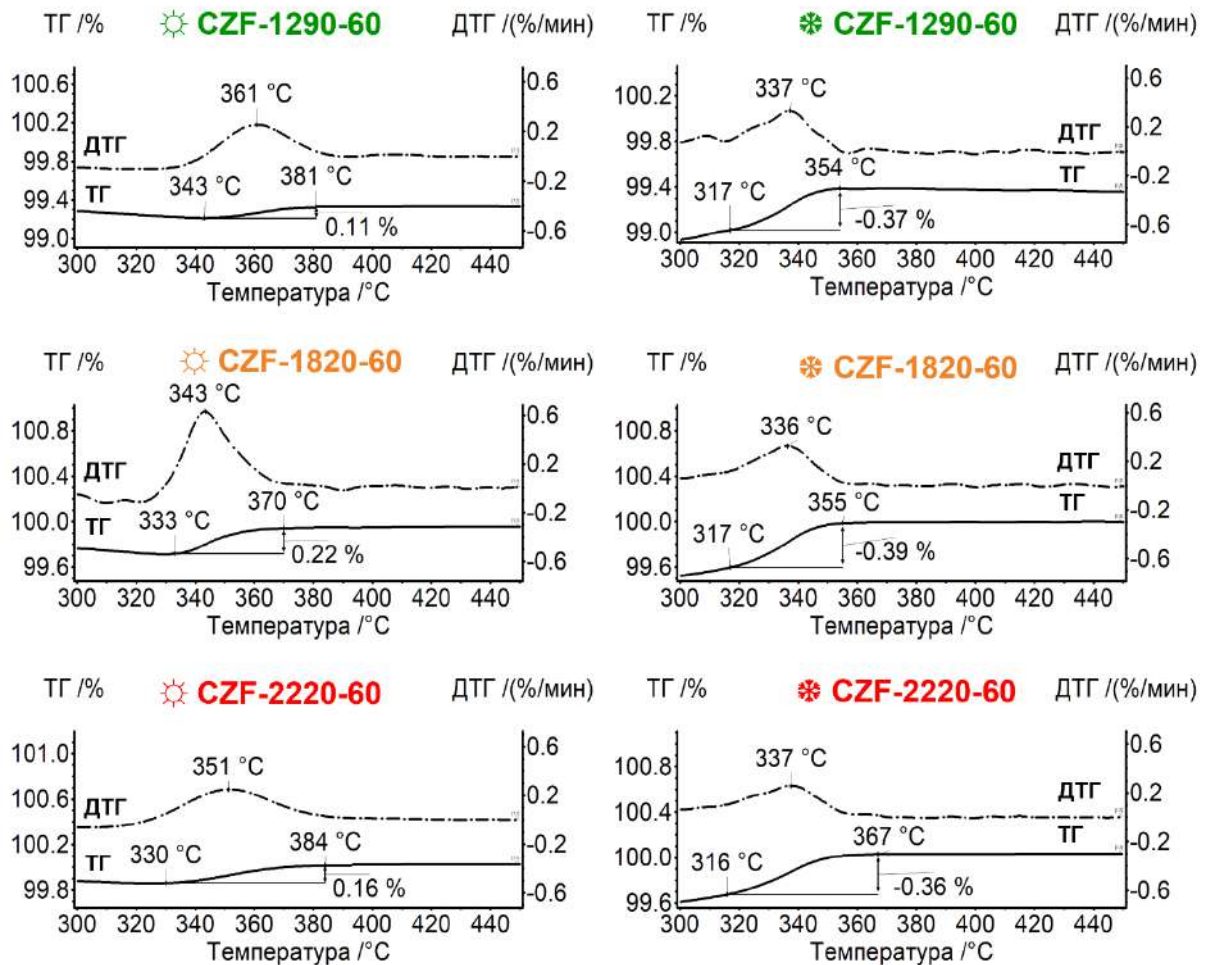


Рисунок 3.18 – Термограммы образцов CZF-0, CZF-1290-60, CZF-1820-60 и CZF-2220-60 при нагреве (☀) и охлаждении (✱)

Таблица 3.6 – Параметры магнитного фазового перехода КЦФ: $T_{\text{ДТГ}}$ – пик ДТГ-кривой; $T_{\text{нач}}$ – начальная температура перехода; $T_{\text{кон}}$ – конечная температура перехода; Δm – весовая ступень ТГ-кривой

Образец	Нагрев				Охлаждение			
	$T_{\text{ДТГ}},$ °C	$T_{\text{нач}},$ °C	$T_{\text{кон}},$ °C	$\Delta m,$ %	$T_{\text{ДТГ}},$ °C	$T_{\text{нач}},$ °C	$T_{\text{кон}},$ °C	$\Delta m,$ %
CZF-0	355	346	379	0,21	338	357	319	-0,42
CZF-1290-15	355	345	385	0,17	337	356	321	-0,36
CZF-1290-30	359	344	378	0,13	337	356	320	-0,38
CZF-1290-60	361	343	381	0,12	337	354	317	-0,37
CZF-1820-15	358	344	377	0,12	335	356	315	-0,38
CZF-1820-30	344	336	363	0,26	335	353	319	-0,33
CZF-1820-60	343	330	370	0,23	336	355	317	-0,39
CZF-2220-15	358	344	377	0,13	336	358	321	-0,35
CZF-2220-30	347	336	395	0,2	338	367	295	-0,36
CZF-2220-60	349	332	384	0,17	337	368	289	-0,35

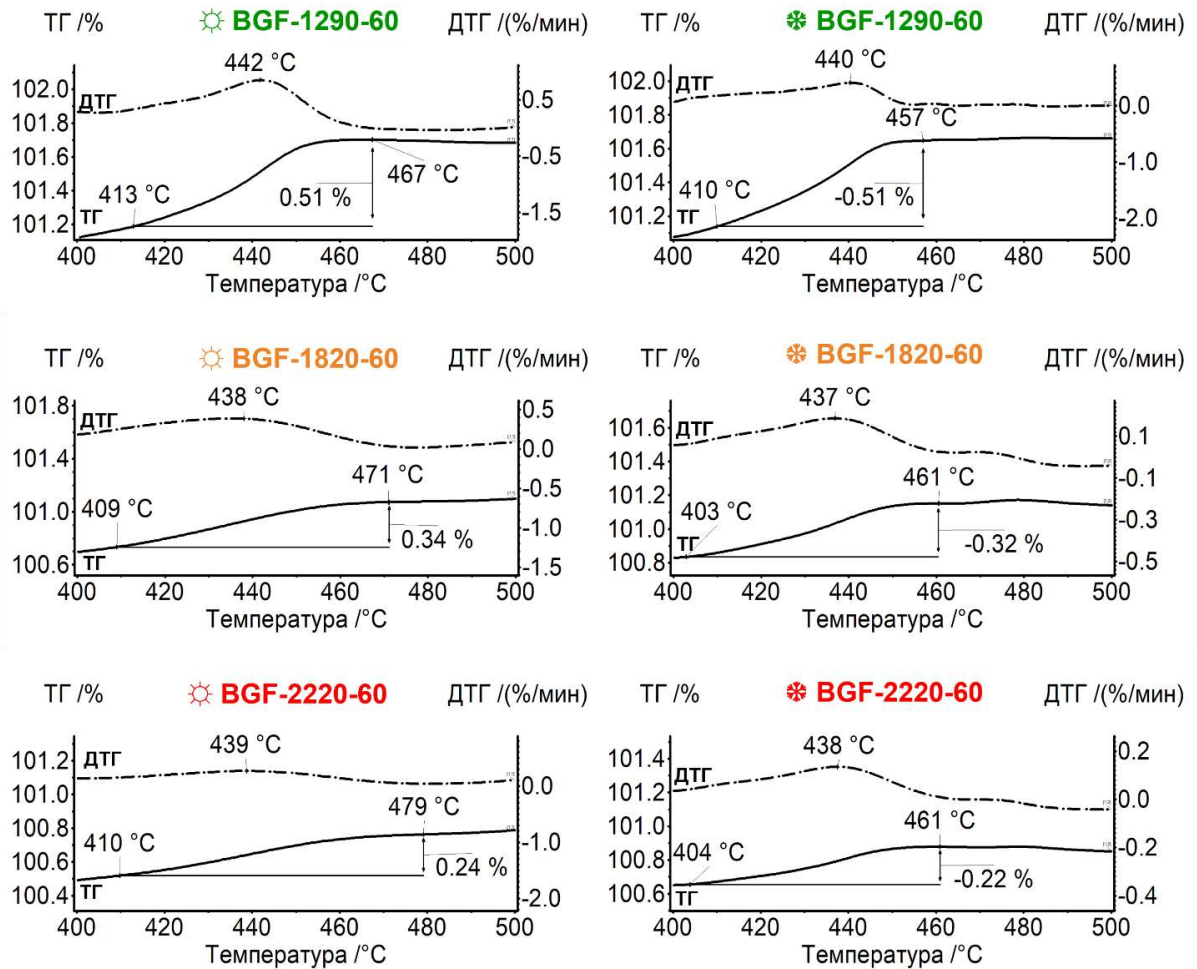


Рисунок 3.19 – Термограммы на стадии нагрева (☀) и охлаждения (✱) образцов BGF-0, BGF-1290-60, BGF-1820-60 и BGF-2220-60

Таблица 3.7 – Параметры магнитного фазового перехода БГФ: T_{DTG} – пик ДТГ-кривой; $T_{нач}$ – начальная температура перехода; $T_{кон}$ – конечная температура перехода; Δm – весовая ступень ТГ-кривой

Образец	Нагрев				Охлаждение			
	T_{DTG} , °C	$T_{нач}$, °C	$T_{кон}$, °C	Δm , %	T_{DTG} , °C	$T_{нач}$, °C	$T_{кон}$, °C	Δm , %
BGF-0	447	422	461	0,59	442	454	419	-0,55
BGF-1290-15	442	416	467	0,55	441	463	413	-0,58
BGF-1290-30	446	415	461	0,47	437	455	412	-0,44
BGF-1290-60	442	413	467	0,51	440	457	410	-0,51
BGF-1820-15	442	418	466	0,60	442	463	415	-0,61
BGF-1820-30	445	414	464	0,47	438	465	413	-0,44
BGF-1820-60	438	409	471	0,35	437	461	403	-0,32
BGF-2220-15	440	415	465	0,47	442	460	414	-0,47
BGF-2220-30	447	413	470	0,50	440	458	414	-0,45
BGF-2220-60	439	410	479	0,24	438	461	404	-0,22

На стадии охлаждения в образцах НЦФ и КЦФ наблюдается заметное увеличение весовой ступени ТГ-кривой (Δm) по сравнению со стадией нагрева. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого явления является частичное залечивание кристаллических дефектов, подобное тому, что было ранее продемонстрировано при обсуждении рентгеноструктурных параметров после обжига ферритов. Более высокая степень кристалличности приводит к увеличению намагниченности, т.е. такие образцы сильнее взаимодействуют с внешним магнитным полем измерительной ячейки. Примечательно, что магнитотвёрдые образцы БГФ не обладают такой особенностью при проведении термомагнитометрии, вероятно это имеет связь с анизотропными свойствами материала.

Необходимо также отметить, что механическое измельчение создаёт неоднородности по составу и размеру частиц, что приводит к гетерогенному распределению магнитных свойств в объеме материала. В результате весовая ступень, регистрируемая на ТГ-кривой, становится менее выраженной с увеличением энергонапряжённости измельчения и приобретает размытые очертания, так как различные частицы материала проходят фазовый переход при близких, но всё же отличающихся температурах.

Значимых корреляций между параметрами термограмм, размером частиц и удельной поверхностью порошка выявлено не было. Это может объясняться тем, что магнитные фазовые переходы в первую очередь определяются внутренней структурой материала. Удельная поверхность и размер частиц, хотя и меняются при измельчении, влияют преимущественно на внешние свойства материала, такие как реакционная способность, но не оказывает существенного влияния на магнитные характеристики, регистрируемые термомагнитометрией. Отсутствие корреляции между параметрами термограмм и удельной поверхностью подтверждает ведущую роль внутренней структуры материала в протекании магнитных фазовых переходов.

3.4 Выводы по третьей главе

Установлено, что механическое измельчение НЦФ, КЦФ и БГФ сопровождается уменьшением размеров ОКР и ростом микронапряжений. Полученные регрессионные уравнения вида $f(x)=a \cdot x^b$ позволяют количественно контролировать изменение этих параметров в зависимости от энергонапряжённости измельчения. Различия коэффициентов a и b для разных ферритов свидетельствуют о необходимости отдельного моделирования для каждого класса материалов. Изменения удельной поверхности и размера частиц при измельчении также имеют индивидуальные особенности для каждой группы ферритов даже в идентичных условиях измельчения, что осложняет формализацию соответствующих зависимостей.

Выявлено, что увеличение энергонапряжённости измельчения сопровождается снижением намагниченности ферритов вследствие роста кристаллической дефектности и уменьшения числа сверхобменных взаимодействий. Это подтверждает чувствительность магнитных характеристик к структурным изменениям и расширяет возможности прогнозирования свойств ферритов при механической обработке.

Показано, что изменение структурных параметров при измельчении приводит к смещению температуры начала магнитного фазового перехода «ферримагнетик–парамагнетик» в низкотемпературную область. Данная закономерность, установленная для НЦФ, КЦФ и БГФ при термомагнитометрических измерениях на стадии нагрева, позволяет использовать температурный сдвиг в качестве диагностического параметра для контроля структурного состояния ферритовых порошков.

Основные результаты главы опубликованы в соавторстве в работах:

1. Исследование магнитных свойств никель-цинковых ферритов термомагнитометрическим методом / Е. В. Николаев, Е. Н. Лысенко, С. Бобуек, А. П. Суржиков // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 5(786). – С. 112-119. – DOI 10.17223/00213411/66/5/14. – EDN LJFASK.

2. Магнитные свойства никель-цинкового ферритового порошка с различной степенью дисперсности / С. А. Бобуек, А. П. Суржиков, Е. Н. Лысенко [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2024. – Т. 125, № 4. – С. 394-402. – DOI 10.31857/S0015323024040035. – EDN WROBXV.

3. Влияние размера частиц на микроструктурные и магнитные свойства никель-цинкового ферритового порошка / Е. В. Николаев, Е. Н. Лысенко, С. Бобуек, А. П. Суржиков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88, № 4. – С. 638-644. – DOI 10.31857/S0367676524040167. – EDN QHBPBD.

4. Влияние механического измельчения на структуру и магнитный фазовый переход никель-цинковых феррошпинелей / С. Бобуек, А. П. Суржиков, Е. В. Николаев [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2024. – Т. 67, № 4(797). – С. 51-58. – DOI 10.17223/00213411/67/4/6. – EDN MLFTRV.

5. A Study of Magnetic Phase Transitions in Nickel Zinc Ferrites with Differing Structure / S. A. Bobuyok, A. P. Surzhikov, E. V. Nikolaev [et al.] // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67, No. 5. – P. 675-683. – DOI 10.1007/s11182-024-03166-5. – EDN LEOVAR.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ ПРИ ИХ МЕХАНИЧЕСКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

В настоящей главе представлены результаты разработки двух взаимосвязанных инструментов для анализа и контроля структурных и магнитных свойств механически измельчённых ферритовых порошков. Первый из них представляет собой программный комплекс, реализующий регрессионные модели для прогнозирования изменений структурных (размер ОКР, микронапряжения) и магнитных (намагниченность насыщения, температура Кюри) характеристик ферритов в зависимости от энергонапряжённости процесса измельчения. Второй инструмент базируется на установленной корреляции между размером ОКР и параметрами магнитного фазового перехода и предлагает новый методический подход к экспресс-контролю структурного состояния порошков с использованием термомагнитометрического анализа.

4.1 Термомагнитометрический контроль размера ОКР

В предыдущей главе было установлено, что температура, соответствующая началу перехода феррита в парамагнитное состояние, тесно связана с размером ОКР. Исходя из результатов регрессионного анализа, в данной работе предлагается использовать термомагнитометрический метод для косвенного определения размера ОКР.

Исходно были получены регрессионные уравнения, устанавливающие строгую физическую связь между ОКР и начальной температурой магнитного фазового перехода. Однако для практических целей целесообразно изменить постановку задачи, поменяв местами фактор и отклик в уравнении. Новая схема предполагает расчет ОКР на основе зафиксированной начальной температуры магнитного перехода, определенной термомагнитометрическим методом. Ключевым условием применения разработанных уравнений является предварительное измерение опорного значения начальной температуры фазового

перехода для исходного (неизмельчённого) феррита того же состава. Нормализация температурных показателей осуществлялась путём деления значения $T_{\text{нач}}$ исследуемого образца на опорное значение $T_{\text{нач}}$ неизмельчённого материала. Такой подход позволяет унифицировать полученные соотношения и применять их для материалов с различным составом и характером замещения. Полученные регрессионные уравнения приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Регрессионные уравнения, связывающие изменение начальной температуры перехода ($T_{\text{нач_отн}}$) с размером ОКР (L)

Феррит	Регрессионное уравнение	R^2
НЦФ	$L = 75.991 \cdot T_{\text{нач_отн}}^{81.461}$	0.9236
КЦФ	$L = 74.891 \cdot T_{\text{нач_отн}}^{29.243}$	0.8041
БГФ	$L = 51.734 \cdot T_{\text{нач_отн}}^{60.454}$	0.9552

Примечание: $T_{\text{нач_отн}}$ – отношение начальной температуры перехода исследуемого образца к начальной температуре перехода исходного (неизмельчённого) феррита того же состава.

Таким образом, разработанный подход представляет собой удобный и быстрый метод контроля структуры ферритов, основанный исключительно на анализе температуры Кюри, измеренной термомагнитометрическим методом контроля.

4.2 Апробация унифицированных регрессионных моделей

Для проверки адекватности разработанных регрессионных моделей была проведена серия экспериментов на образцах никель-цинкового феррита состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Данный состав не использовался на этапе построения регрессионных уравнений (которые создавались для состава $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$), что позволяет рассматривать его как независимую тестовую выборку. При этом феррит состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ уже ранее был рассмотрен во второй главе настоящей диссертации при сравнительном анализе методик определения температуры Кюри, и для него была экспериментально установлена температура начала магнитного фазового перехода, составляющая 170°C для исходного (неизмельчённого)

состояния. Это обеспечивает возможность корректной нормализации температурных измерений при апробации предлагаемого метода контроля.

Исходный порошок $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ подвергался механическому измельчению в планетарной мельнице при трёх режимах, выбранных таким образом, чтобы полученные образцы равномерно покрывали диапазон энергонапряжённости: «1290 об/мин, 15 мин»; «1820 об/мин, 30 мин»; «2220 об/мин, 60 мин». Для каждого образца были проведены параллельные исследования двумя методами: рентгенофазовым и термомагнитометрическим анализами.

На рисунке 4.1 представлены дифрактограммы исследуемых образцов никель-цинкового феррита.

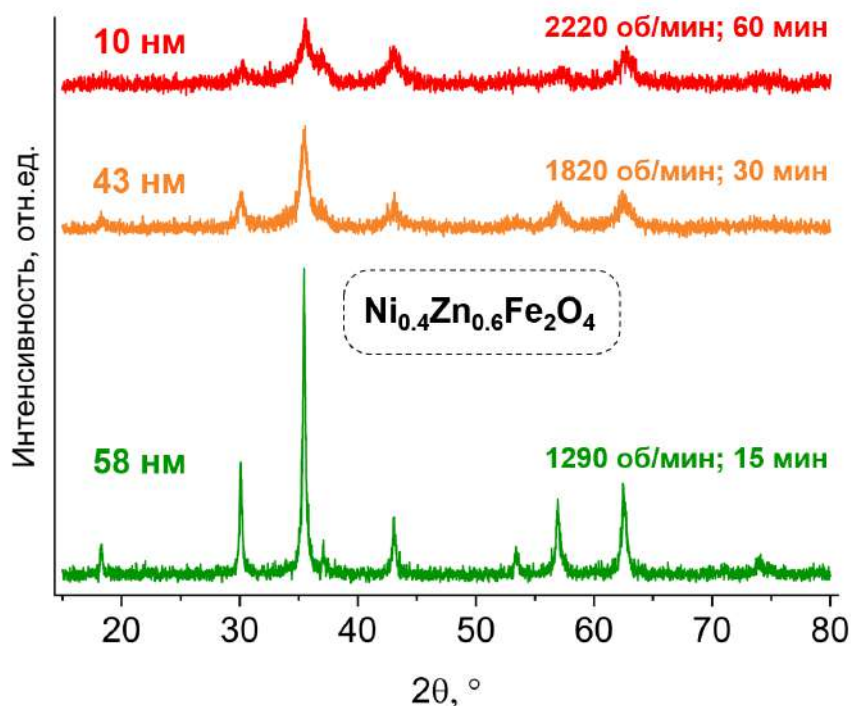


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы измельчённых ферритовых образцов состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Анализ полученных данных не выявил наличия посторонних фаз – все рефлексы на дифрактограммах соответствуют карточке никель-цинковой ферритовой фазы. Расчёт размера областей когерентного рассеяния, выполненный методом Вильямсона–Холла, показал, что для образцов, измельчённых при частотах вращения 1290, 1820 и 2220 об/мин, значения ОКР составили 58, 43 и 10 нм соответственно. На рисунке 4.2 представлены термограммы этих образцов в

области магнитного фазового перехода «ферритмагнетик – парамагнетик». Учитывая, что в полном масштабе температурной шкалы различия в положении ТГ-ступени для исследуемых образцов визуально малозаметны, на рисунке приведены укрупнённые фрагменты термогравиметрических кривых, соответствующие области начала формирования ступени.

Как следует из представленных данных, для образца с наибольшим размером ОКР (58 нм по данным рентгенофазового анализа) начало формирования ТГ-ступени фиксируется при температуре 170°C. По мере уменьшения ОКР до 43 и 10 нм наблюдается закономерное смещение начала перехода в область более низких температур – до 169°C и 166°C соответственно.

В таблице 4.2 представлены результаты сопоставления размеров ОКР, определённых рентгенофазовым анализом и расчётом по разработанной термомагнитометрической методике.

Таблица 4.2 – Сравнение результатов определения размера ОКР методами рентгенофазового анализа и термомагнитометрии

Режим измельчения	L_{XRD} , нм	L_{TGM} , нм	Δ , нм	δ , нм
1290 об/мин, 15 мин	58	61	3	5,17
1820 об/мин, 30 мин	43	39	4	9,30
2220 об/мин, 60 мин	10	11	1	10,00

L_{XRD} – величина ОКР, полученная рентгенофазовым анализом;

L_{TGM} – величина ОКР, полученная термомагнитометрическим методом;

Δ – абсолютное отклонение;

δ – относительное отклонение.

Как следует из приведённых данных, наблюдается хорошая сходимость результатов: максимальное расхождение не превышает 10%, причём наименьшая абсолютная ошибка (1 нм) соответствует образцу с минимальным размером ОКР. Это подтверждает достаточную точность разработанного термомагнитометрического метода для практического экспресс-контроля структурного состояния ферритовых порошков.

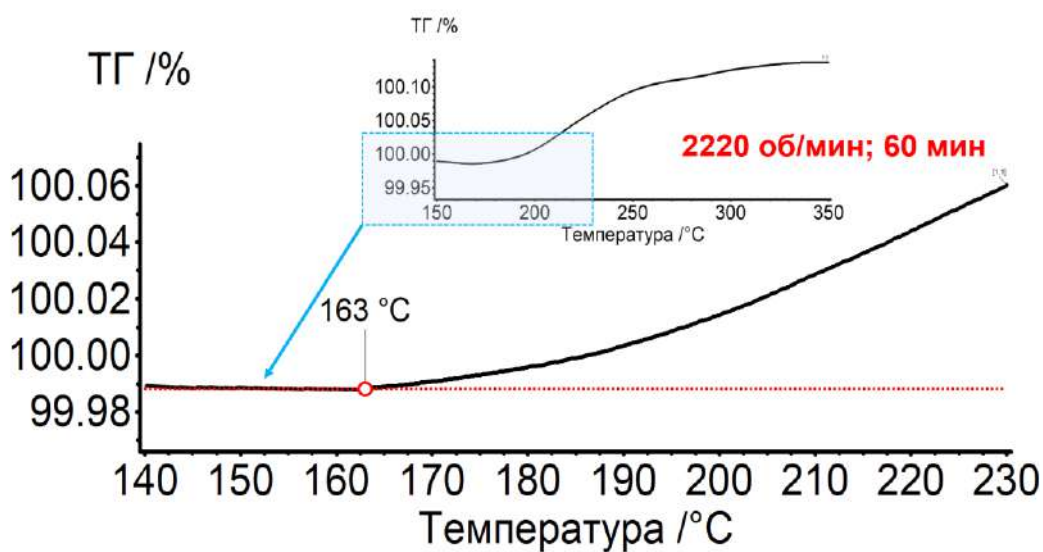
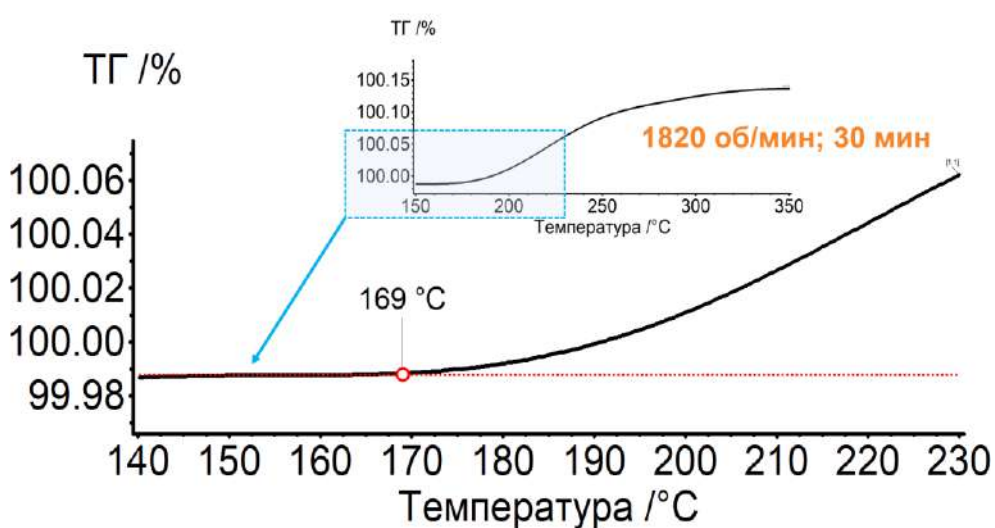
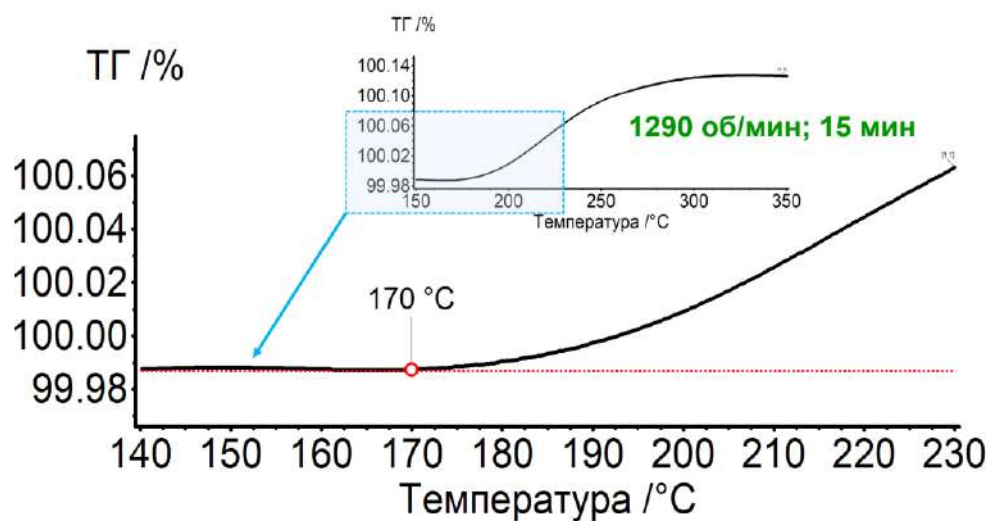


Рисунок 4.2 – Термограммы измельчённых образцов $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в области начала формирования ТГ-ступени

4.3 Программный комплекс для прогнозирования и контроля структурных и магнитных характеристик ферритов

Программа предназначена для прогнозирования изменений структурных и магнитных характеристик ферритовых порошков при их механическом измельчении, а также для оперативного контроля размера областей когерентного рассеяния по данным термомагнитометрических измерений. Разработана на языке программирования Pascal в среде Lazarus. Данная среда разработки была выбрана ввиду своей открытости, доступности и поддержки широкого круга аппаратных и программных платформ. Разработанное приложение адаптировано для работы в операционных системах Microsoft Windows (совместима с Windows 7/8/10/11). Объем исполняемого файла программы составляет 45897 КБ.

Основой программы являются регрессионные уравнения, полученные эмпирическим путём в ходе серии лабораторных исследований измельчения порошковых ферритов. Приложение реализует два основных функциональных модуля:

1. Модуль прогнозирования – на основе регрессионных моделей, описанных в третьей главе настоящей диссертации, рассчитывает изменение структурных характеристик порошков в зависимости от режимов измельчения и прогнозирует связанные с ними магнитные свойства (температуру Кюри и намагниченность насыщения).

2. Модуль термомагнитометрического экспресс-контроля – реализует методику определения размера ОКР по данным термомагнитометрии. Пользователь вводит начальную температуру фазового перехода для исследуемого образца и опорное значение для неизмельчённого материала того же состава; программа вычисляет относительное изменение температуры и по нормированным регрессионным уравнениям (таблица 4.1) рассчитывает размер ОКР. Модуль обеспечивает оперативную оценку структурного состояния порошка без проведения трудоёмкого рентгенофазового анализа.

В упрощённом варианте блок-схема алгоритма представлена на рисунке 4.3.

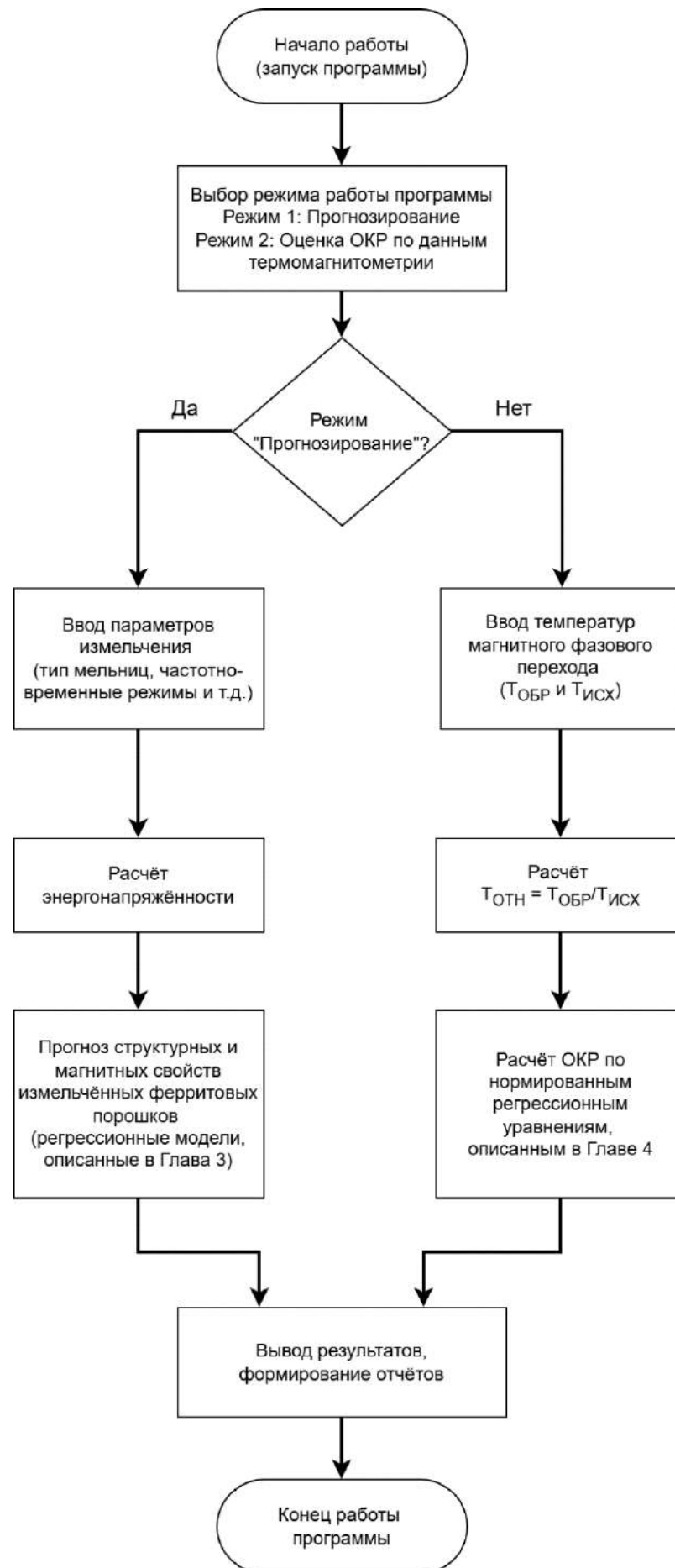


Рисунок 4.3 – Алгоритм работы программы

В программе пошагово реализуются следующие операции:

1. Выбор режима работы и ввод исходных данных. Пользователь выбирает один из двух режимов работы программы: «Прогнозирование» (расчёт ожидаемых свойств по параметрам измельчения) или «Контроль» (оценка ОКР по данным термоманометрии). В режиме прогнозирования осуществляется выбор типа шаровой мельницы (планетарная или вибрационно-планетарная) и ввод конкретных условий измельчения (частота вращения, время измельчения, диаметр шаров и т.д.). В режиме контроля вводятся значения начальной температуры фазового перехода для исследуемого и эталонного образцов. Программа предусматривает проверку введённых данных, предотвращающую некорректные значения.

2. Расчёт энергонапряжённости (для режима прогнозирования). Энергонапряжённость измельчения рассчитывается автоматически с использованием математических моделей, приведённых в подразделе 2.1 настоящей диссертации.

3. Прогнозирование изменений характеристик ферритов (режим прогнозирования). С использованием нормализованных регрессионных моделей, полученных на основе экспериментальных данных, выполняется прогноз изменения ключевых характеристик ферритов (размеры областей когерентного рассеяния, микронапряжения, намагниченность насыщения, температура Кюри).

4. Расчёт ОКР по данным термоманометрии (режим контроля). В данном режиме программа автоматически вычисляет относительное изменение начальной температуры перехода по формуле:

$$T_{\text{ОТН}} = T_{\text{ОБР}} / T_{\text{ИСХ}}, \quad (4.1)$$

где $T_{\text{ОБР}}$ – температура исследуемого образца,

$T_{\text{ИСХ}}$ – опорная температура исходного (неизмельчённого) материала. Затем, в зависимости от выбранного типа феррита, применяется соответствующее уравнение из таблицы 4.1 для расчёта размера ОКР.

5. Формирование отчёта и визуализация результатов. Результаты расчётов выводятся в специальные поля (*edit box*) на форме приложения. Пользователю

также доступна отдельная кнопка на панели интерфейса для построения графических зависимостей параметров. Сохранение отчёта доступно в текстовом файле формата *.txt*, при этом в нём будут отображены имя пользователя, дата и время проведения расчётов, а также все введённые исходные данные и полученные результаты (в зависимости от выбранного режима работы).

4.4 Интерфейс программы

Главное окно программы, представленное на рисунке 4.4, включает следующие элементы:

- Панель ввода параметров измельчения.
- Панель ввода начальных характеристик ферритов.
- Область отображения результатов моделирования и расчётов.

Интерфейс программы снабжен набором кнопок:

- «О программе» – выводит информационное окно с названием программы, версией, авторами и контактной информацией.
- «Начать анализ» – запускает процесс расчётов в соответствии с выбранным режимом работы.
- «Сбросить параметры» – очищает все поля ввода.
- «Краткий отчёт» / «Полный отчёт» – генерирует текстовые файлы с результатами расчётов.
- «Термомагнитометрия» – отдельная кнопка, предназначенная для быстрого доступа к модулю расчёта размера областей когерентного рассеяния по введённым значениям температур. При её нажатии программа автоматически вычисляет относительное изменение температуры фазового перехода и, используя соответствующие регрессионные уравнения из таблицы 4.1, выводит рассчитанное значение ОКР в область результатов.

4.5 Выводы по четвёртой главе

Разработан и экспериментально обоснован новый методический подход к контролю размера областей когерентного рассеяния ферритовых порошков, основанный на термомагнитометрическом анализе. В отличие от традиционной рентгеновской дифрактометрии, требующей сложной пробоподготовки и длительной обработки результатов, предложенный метод позволяет оперативно оценивать структурное состояние материала по измеренным значениям начальной температуры магнитного фазового перехода. Полученные регрессионные уравнения для никель-цинковых, кобальт-цинковых и бариевых ферритов характеризуются высокими коэффициентами детерминации ($R^2 = 0,80\text{--}0,95$), что подтверждает надёжность и достоверность предлагаемого метода контроля.

В составе программного комплекса реализован также модуль прогнозирования структурных и магнитных характеристик ферритовых порошков напрямую по параметрам их механического измельчения. На основе регрессионных моделей, связывающих энергонапряжённость процесса с изменением размера ОКР, микронапряжений, намагниченности насыщения и температуры Кюри, данный модуль обеспечивает возможность предварительной оценки ожидаемых свойств материала ещё на этапе планирования технологического режимов обработки ферритовых материалов. Это расширяет функционал программы как инструмента комплексного контроля материалов – от прогнозирования результатов обработки до последующего контроля структурного состояния термомагнитометрическим методом.

Совокупность предложенного термомагнитометрического метода и реализующего его программного обеспечения представляет собой завершённую методику контроля структурного состояния ферритовых порошков, включающую как прогнозирование свойств по технологическим параметрам обработки, так и их последующую экспериментальную верификацию.

Разработанная программа получила государственную регистрацию:

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025687346 Российская Федерация. Автоматизированная оценка влияния механического измельчения на структуру и магнитные свойства ферритовых порошков : заявл. 09.10.2025 : опубл. 09.10.2025 / С. Бобуек, А. П. Суржиков, В. Д. Елькин ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – EDN ZDAVIE.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты настоящей диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что температура Кюри ферритов, определяемая термомагнитометрическим методом, соответствует значениям, полученным из температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления. Данный результат подтверждает корректность использования термомагнитометрии для диагностики магнитных фазовых переходов.

2. Установлено, что в ферритовых материалах температурные параметры магнитного фазового перехода, регистрируемые термомагнитометрическим методом по термогравиметрической кривой, обладают кинетической устойчивостью и не зависят от состава газовой атмосферы. Это позволяет проводить контроль без жёсткой регламентации скорости нагрева/охлаждения и газовой среды.

3. Выявлено, что механическое измельчение ферритовых порошков в шаровых мельницах сопровождается уменьшением размеров областей когерентного рассеяния. Установлено, что данные структурные изменения приводят к смещению температуры начала магнитного фазового перехода «ферримагнетик–парамагнетик» в область более низких температур при термомагнитометрических измерениях на стадии нагрева. Данная зависимость позволяет использовать термомагнитометрический метод для количественной оценки этого рентгеноструктурного параметра.

4. Разработана компьютерная программа, реализующая предложенный термомагнитометрический метод контроля и позволяющая прогнозировать изменение свойств ферритов в зависимости от выбранных режимов обработки (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № RU 2025687346).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ

БГФ – бариевый гексаферрит

БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТГ – деривативная термогравиметрическая кривая

КЦФ – кобальт-цинковый феррит

НЦФ – никель-цинковый феррит

ОКР – область когерентного рассеяния

ТГ – термогравиметрическая кривая

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 2 - Classification and types of ferrites / A. I. Borhan, D. Ghercă, A. R. Iordan, M. N. Palamaru. – Текст : электронный // Ferrite Nanostructured Magnetic Materials : Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials / ред. J. Pal Singh [и др.]. – Woodhead Publishing, 2023. – С. 17-34. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128237175000267> (дата обращения: 03.06.2025).
2. Фёдоров, П. И. Ферриты : Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 5 / П. И. Фёдоров. – Большая российская энциклопедия.
3. Electrodynamic properties of epoxy composites enhanced with nanosized ferrite fillers / O. Yakovenko, L. Matzui, L. Vovchenko [et al.] // Ceramics International. – 2025. – P. S0272884225022862.
4. Рабкин, Л. И. Ферриты. Строение, свойства, технология производства / Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн. – Энергия. – 1967.
5. Synthesis and characterization of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-catalyst films for ciprofloxacin degradation / H. Sulemana, C. Yi, M. I. Nawaz [et al.] // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51. – № 7. – P. 8376-8387.
6. Synthesis and thermoelectric properties of a new high-entropy spinel ferrite (Mn_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}Mo_{0.2})Fe₂O₄ / M. Zhu, J. Cao, X. Chen [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – № 24. – P. 55589-55597.
7. Review of recent advances in ferrite-based materials: From synthesis techniques to electromagnetic wave absorption performance / X. Chen, D. Lan, L. Zhou [et al.] // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2025. – Vol. 32. – Review of recent advances in ferrite-based materials. – № 3. – P. 591-608.
8. Spinel Nano Ferrite for Waste Water Treatment: A Review / A. K. Pal, S. Roy, S. Chatterjee, T. A. Tran // Proceedings of International Conference on Data, Electronics and Computing / eds. N. Das [et al.]. – Singapore : Springer Nature, 2024. – Spinel Nano Ferrite for Waste Water Treatment. – P. 317-331.
9. Kurian, M. Green synthesis routes for spinel ferrite nanoparticles: a short review on the recent trends / M. Kurian // Journal of the Australian Ceramic Society. –

2023. – Vol. 59. – Green synthesis routes for spinel ferrite nanoparticles. – № 5. – P. 1161-1175.

10. Kumar, K. E. Rare Earth Element-Doped Barium Hexaferrite Nanoparticles: Synthesis, Enhanced Magnetic Properties, and their Applications / K. E. Kumar, S. Muthulingam, M. Ayyar // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2025. – Vol. 38. – Rare Earth Element-Doped Barium Hexaferrite Nanoparticles. – № 3. – P. 161.

11. Kato: Permanent oxide magnet and its characteristics - Академия Google. – URL:

[https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Permanent%20oxide%20magnet%20and%20its%20characteristics&journal=J%20Inst%20Electr%20Eng%20Japan&volume=53&pages=408-](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Permanent%20oxide%20magnet%20and%20its%20characteristics&journal=J%20Inst%20Electr%20Eng%20Japan&volume=53&pages=408-412&publication_year=1933&author=Kato%20CY&author=Takei%20CT)

[412&publication_year=1933&author=Kato%20CY&author=Takei%20CT](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Permanent%20oxide%20magnet%20and%20its%20characteristics&journal=J%20Inst%20Electr%20Eng%20Japan&volume=53&pages=408-412&publication_year=1933&author=Kato%20CY&author=Takei%20CT) (дата обращения: 07.06.2025). – Текст : электронный.

12. PE1ABR. Dr. J.L. Snoek - New Developments In Ferromagnetic Materials - 2nd print from 1949 - Reworked By PE1ABR / PE1ABR. – 1949. – URL: <http://archive.org/details/SnoekNewDevelopmentsInFerromagneticMaterials2nd1949ReworkByPE1ABR> (дата обращения: 07.06.2025). – Текст : электронный.

13. Kachniarz, M. Characterization of magnetoelastic properties of Ni–Zn ferrite in wide range of magnetizing fields for stress sensing applications / M. Kachniarz, J. Salach // Measurement. – 2021. – Т. 168. – С. 108301.

14. Anupama, A. V. Application of Ni-Zn ferrite powders with polydisperse spherical particles in magnetorheological fluids / A. V. Anupama, V. Kumaran, B. Sahoo // Powder Technology. – 2018. – Т. 338. – С. 190-196.

15. Preparation and the electromagnetic interference shielding in the X-band of carbon foams with Ni-Zn ferrite additive / H. Liu, J. Wu, Q. Zhuang [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Т. 36. – № 16. – С. 3939-3946.

16. Synthesis of Ni–Zn ferrite nanoparticles in radiofrequency thermal plasma reactor and their use for purification of histidine-tagged proteins / T. Feczko,

A. Muskotál, L. Gál [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – Vol. 10. – № 1. – P. 227-232.

17. Madake, S. B. Spray deposited multimetal Cu-Ni-Zn ferrite for gas sensing application / S. B. Madake, J. B. Thorat, K. Y. Rajpure // Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – T. 331. – C. 112919.

18. Kumar, R. An innovative direct non-aqueous method for the development of Co doped Ni-Zn ferrite nanoparticles / R. Kumar, P. B. Barman, R. R. Singh // Materials Today Communications. – 2021. – T. 27. – C. 102238.

19. Microstructure, magnetic properties of Ho³⁺ substituted Ni-Cu-Zn spinel ferrites and application for one pot synthesis of dihydropyrimidinones : International Web Conference on Advanced Materials Science and Engineering / U. M. Mandle, R. M. Tigote, K. S. Lohar, B. L. Shinde // Materials Today: Proceedings. – 2021. – T. 47. – C. 1974-1981.

20. Lathiya, P. RF complex permeability spectra of Ni-Cu-Zn ferrites prepared under different applied hydraulic pressures and durations for wireless power transfer (WPT) applications / P. Lathiya, M. Kreuzer, J. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – T. 499. – C. 166273.

21. Frequency and temperature dependent impedance studies: Impact of cobalt substitution on Ni-Zn ferrites for high frequency applications / S. Jangra, P. Thakur, S. Singh, A. Thakur // Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – T. 174. – Frequency and temperature dependent impedance studies. – C. 113948.

22. Gd-doped Ni-Zn ferrite nanoparticles: an approach to enhance photocatalytic efficiency through property tuning / D. Kalita, M. P. Ghosh, R. Sonkar [et al.] // Applied Physics A. – 2025. – Vol. 131. – Gd-doped Ni-Zn ferrite nanoparticles. – № 4. – P. 328.

23. Magnetic and dielectric properties of Co-Zn nanoferrites for high-frequency miniaturized antennas / P. A. Rao, K. S. Rao, K. Samatha [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – Vol. 35. – № 7. – P. 462.

24. Joshi, A. Study of structural, electrical, and magnetic properties of Co-Zn ferrite and Co-Zn ferrite/polythiophene nanocomposite : Advanced Functional Materials:

Future Perspectives-2022 / A. Joshi, R. C. Srivastava // Materials Today: Proceedings. – 2023. – T. 78. – C. 774-779.

25. Cervera-Gabalda, L. Tuning the photocatalytic performance through magnetization in Co-Zn ferrite nanoparticles / L. Cervera-Gabalda, A. Zielińska-Jurek, C. Gómez-Polo // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – T. 560. – C. 169617.

26. Elaboration and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites magnetic material: application as heterogeneous catalysts in styrene oxidation / K. Sayeh, A. Louroubi, N. Abdallah [et al.] // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2025. – Vol. 138. – Elaboration and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites magnetic material. – № 2. – P. 911-927.

27. Strong-base free synthesis enhancing the structural, magnetic and optical properties of Mn/Co and Zn/Co substituted cobalt ferrites / H. G. Abd-Elbaky, M. Rasly, R. G. Deghadi [и др.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – T. 20. – C. 905-915.

28. Ramadan, R. Magnetic, microstructural and photoactivated antibacterial features of nanostructured Co–Zn ferrites of different chemical and phase compositions / R. Ramadan, M. K. Ahmed, V. Uskoković // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 856. – C. 157013.

29. Ammonia gas sensing and magnetic permeability of enhanced surface area and high porosity lanthanum substituted Co–Zn nano ferrites / A. B. Mugutkar, S. K. Gore, S. M. Patange [и др.] // Ceramics International. – 2022. – T. 48. – № 11. – C. 15043-15055.

30. Effect of Mg doping on magnetic induction heating of Zn–Co ferrite nanoparticles / R. Yang, X. Yu, H. Li [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 851. – C. 156907.

31. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751-767.

32. The influence of mechanochemical activation and thermal treatment on magnetic properties of the BaTiO₃-Fe_xO_y powder mixture / Z. Ristanović, A. Kalezić-Glišović, N. Mitrović [и др.] // *Science of Sintering*. – 2015. – Т. 47. – № 1. – С. 3-14.
33. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline NiFe₂O₄ ferrites / M. K. Anupama, N. Srinatha, S. Matteppanavar [и др.] // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – № 5. – С. 4946-4954.
34. Synthesis and magnetic properties of spinel Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) nanoparticles synthesized by microwave combustion method / A. Abu El-Fadl, A. M. Hassan, M. H. Mahmoud [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Т. 471. – С. 192-199.
35. Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles / S. Atiq, M. Majeed, A. Ahmad [и др.] // *Ceramics International*. – 2017. – Т. 43. – № 2. – С. 2486-2494.
36. Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method / D. D. Andhare, S. R. Patade, J. S. Kounsalye, K. M. Jadhav // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – Т. 583. – С. 412051.
37. Franco, A. Effect of the Zn content in the magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ mixed ferrites / A. Franco, F. C. E Silva // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – № 17. – P. 17B513.
38. Журавлёв, Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлёв. – Химия. – 1970.
39. Spin-reorientation and phase diagram for a ferrimagnet with compensation point in inclined magnetic field / D. O. Ignatyeva, N. A. Gusev, A. K. Zvezdin, V. I. Belotelov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2025. – Т. 623. – С. 172968.
40. Crystal chemistry and single-phase synthesis of Gd³⁺ substituted Co–Zn ferrite nanoparticles for enhanced magnetic properties / R. A. Pawar, S. M. Patange, A. R. Shitre [et al.] // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – № 44. – P. 25258-25267.

41. Dlamini, S. Remarkable structural and magnetic properties of nickel-zinc spinel ferrites synthesized by refluxing method / S. Dlamini, A. Nhlapo, T. Moyo // *Next Materials*. – 2025. – Vol. 8. – P. 100602.
42. Structural, optical, ESR, magnetic and anticancer properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x= 0$ to 1) ferrites synthesized by ultrasonication assisted Co-precipitation method / T. Ramesh, K. Ashok, N. Basavegowda [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2025. – Vol. 339. – P. 130752.
43. Goldfarb, R. B. Units for magnetic properties / R. B. Goldfarb, F. R. Fickett. – 1985. – 4 с. – URL: <http://archive.org/details/unitsformagnetic696gold> (дата обращения: 14.06.2025). – Текст : электронный.
44. Electromagnetic properties of Ni–Zn–Cu ferrite as magnetic sheet in wireless charging system / P. Yang, H. Qi, X. Fu, Z. Peng. – Text : electronic. – URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jace.20360> (date accessed: 16.06.2025).
45. Структурные характеристики и магнитные свойства синтезированных керамическим методом ферритмагнетиков $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ / К. В. Карева, А. С. Сураев, А. С. Червинская (Поливанова) [и др.] // *Известия Вузов. Физика*. – 2023. – Т. 66. – № 12 (793). – С. 5-11.
46. Effect of Co content on magnetic features and SPIN states IN Ni–Zn spinel ferrites / D. P. Sherstyuk, A. Y. Starikov, V. E. Zhivulin [и др.] // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – № 9. – С. 12163-12169.
47. Badiger, H. Structural, Raman, magnetic and dielectric properties of strontium doped nickel zinc low dimensional ferrites / H. Badiger, S. Kathavi, B. G. Hegde // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2025. – Т. 348. – С. 125380.
48. Tuning structural, magnetic, and dielectric properties in Ni-Zn ferrite nanoparticles via bismuth substitution: A comprehensive study / S. Kharbanda, P. Thakur, R. Kumar, A. Thakur. – Текст : электронный // *Ceramics International*. – 2025. – Tuning structural, magnetic, and dielectric properties in Ni-Zn ferrite nanoparticles via bismuth substitution. – URL:

обращения: 16.06.2025).

49. High-performance inductive couplers based on novel Ce^{3+} and Co^{2+} ions co-doped Ni-Zn ferrites / P. Yang, Z. Liu, H. Qi [и др.] // *Ceramics International*. – 2019. – Т. 45. – № 11. – С. 13685-13691.

50. Tailoring the magnetic properties of Zn doped nickel, magnesium and cobalt ferrite ceramics / P. V. V. Romanholo, T. E. P. Alves, J. Swapnalini [и др.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Т. 284. – С. 126072.

51. Investigations of Co substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Zn spinel ferrite / J. Hu, Y. Ma, X. Kan [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Т. 513. – С. 167200.

52. Novel low sintering studies on structural, optical, magnetic and electrical properties of rare earth ‘Ce’ doped composite Ni-Zn nano ferrites / P. Rani, E. Jyothirmay, V. Ludhiya [и др.] // *Materials Chemistry and Physics: Sustainability and Energy*. – 2025. – Т. 2. – С. 100004.

53. Ahmed, H. S. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles: Magnetic and structural insights / H. S. Ahmed, S. A. Hussien, A. M. Mohammad. – Text : electronic // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2025. – Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. – URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-025-06779-5> (date accessed: 17.06.2025).

54. Salih, S. J. Effect of calcination temperature on the structural, magnetic, and morphological properties of $\text{Co-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for hyperthermia applications / S. J. Salih // *Materials Chemistry and Physics*. – 2025. – Т. 343. – С. 131090.

55. Impact of the Zn/Ni concentration on crystal structure and magnetic properties of the $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) spinel ferrites / D. A. Vinnik, D. P. Sherstyuk, V. E. Zhivulin [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Т. 605. – С. 172344.

56. Impact of lanthanum ions on structural, morphological, magnetic, optical and electrical properties of Cobalt-Zinc ferrites / N. Khatun, Md. Osman Goni,

Md. S. Islam [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2025. – Т. 614. – С. 172740.

57. Temperature dependence of the magnetic properties of mono-dispersed $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ microtubes derived from different templates / P. Gao, Z. Huang, H. Zheng [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Vol. 30. – № 3. – P. 2809-2820.

58. Goswami, A. A combined theoretical and experimental study on conventionally sintered Mn-substituted Co-Zn ferrites: Insights into magnetic interactions and cation distribution / A. Goswami, S. Maiti, I. Soibam // Ceramics International. – 2025. – Т. 51. – A combined theoretical and experimental study on conventionally sintered Mn-substituted Co-Zn ferrites. – № 9. – С. 12060-12071.

59. Kore, E. K. Effect of ‘Zn’ substitution on structural, morphological, magnetic and optical properties of Co–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid application / E. K. Kore, G. S. Shahane, R. N. Mulik // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2022. – Vol. 33. – № 13. – P. 9815-9829.

60. Structural, morphological, dielectric and magnetic investigations of cobalt-nano-ferrite-doped Zn^{2+} by auto-combustion / H. Kaur, A. Singh, A. K. Tyagi, D. S. Ahlawat // Bulletin of Materials Science. – 2023. – Vol. 46. – № 4. – P. 206.

61. Kumar, K. E. Rare Earth Element-Doped Barium Hexaferrite Nanoparticles: Synthesis, Enhanced Magnetic Properties, and their Applications / K. E. Kumar, S. Muthulingam, M. Ayyar // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2025. – Vol. 38. – Rare Earth Element-Doped Barium Hexaferrite Nanoparticles. – № 3. – P. 161.

62. Photocatalytic degradation of organic dyes on magnetically separable barium hexaferrite as photocatalyst under conditions of visible light irradiation / P. Rattanaburi, P. Nuengmatcha, R. Pimsen, P. Porrawatkul // Environmental Science and Pollution Research. – 2023. – Vol. 30. – № 26. – P. 68969-68986.

63. Aljarrah, M. T. Fabrication and dielectric characterization of barium hexaferrite/UHMWPE composite for energy storage applications / M. T. Aljarrah,

M. H. Al-Saleh, M. Al-Harashseh // *Physica B: Condensed Matter*. – 2017. – T. 523. – C. 45-51.

64. Impact of transition metal (Co and Mn) substitution on the structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles towards permanent magnet application / Moatoshi, C. Borgohain, S. D. Kaushik, J. P. Borah // *Applied Physics A*. – 2023. – Vol. 129. – № 9. – P. 607.

65. Jianfeng, C. Computational and experimental study on cation distribution of Cobalt substituted barium hexaferrites BaFe_{12-x}CoxO₁₉ (x = 0, 0.3, 0.6, 0.9) for circulator applications / C. Jianfeng, L. Yingli, Y. Qisheng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 891. – C. 161917.

66. Synthesis, characterization and microwave absorbing properties of the novel ferrite nanocomposites / A. Tadjarodi, R. Rahimi, M. Imani [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 542. – P. 43-50.

67. Design and preparation of low-loss Ba(CoTi)M-spinel hybrid ferrites for broadband magnetic-dielectric resonator antenna application / L. He, P. Fan, S. Li [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – T. 44. – № 13. – C. 7651-7659.

68. Insights into the microstructural, optical and magnetic characteristics of cobalt and dysprosium co-doped BaFe₁₂O₁₉ M-type hexagonal ferrites / Himanshi, B. Lal, Suman [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2025. – Vol. 114. – № 2. – P. 581-593.

69. Eco-friendly dye degradation: advanced Gd-Ni co-doped Ba-hexaferrite photocatalyst for methyl green removal / S. Rasheed, M. Jamshaid, S. Iqbal [et al.] // *Chemical Papers*. – 2024. – Vol. 78. – Eco-friendly dye degradation. – № 16. – P. 8701-8718.

70. Evaluation of structural, dielectric, magnetic and photocatalytic properties of Nd and Cu co-doped barium hexaferrite / F. Bibi, S. Iqbal, H. Sabeeh [и др.] // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – № 21. – C. 30911-30921.

71. Magnetic, Morphological, Optical, and EMI Shielding Assessment of Ti, Co, Mn, and Ni-Doped Barium Hexaferrite Nanocomposites for X-Band Applications /

K. K. Katibi, R. S. Azis, C. Hongxu [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2025. – Vol. 54. – № 6. – P. 4931-4953.

72. Ni, D. Ferrites without iron as potential quantum materials / D. Ni, R. J. Cava // Progress in Solid State Chemistry. – 2022. – T. 66. – C. 100346.

73. Structural, magnetic and electric properties of $\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-2$) M-type hexaferrites / P. D. Thang, N. D. Co, H. T. Anh [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – T. 544. – C. 168648.

74. Restoration of the collinear spin arrangement in non-magnetic-ion-substituted M-type hexaferrite by high magnetic fields / K. Kamishima, A. Yonezawa, K. Kakizaki [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – T. 538. – C. 168251.

75. The effect of agarose agent on the structural, magnetic and optical properties of barium hexaferrite nano-particles synthesized by sol-gel auto-combustion method / E. Mohebbi, S. Hasani, M. Nouri-Khezrabad, A. Ziarati // Ceramics International. – 2023. – T. 49. – № 6. – C. 9757-9770.

76. Low temperature synthesis and influence of rare earth Nd^{3+} substitution on the structural, magnetic behaviour of M-type barium hexa ferrite nanomaterials : International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology / H. Kumar Satyapal, R. Kumar Singh, N. Kumar, S. Sharma // Materials Today: Proceedings. – 2020. – T. 28. – C. 234-240.

77. Effect of pH value on multiferroic properties of barium ferrite ceramics prepared by sol–gel method / Z. Zeng, M. Lan, Q. Zhang [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – T. 563. – C. 169904.

78. Influence of the Substitution of Iron by Aluminum and Titanium on the Structure and Properties of Barium Hexaferrite / I. A. Solizoda, V. E. Zhivulin, S. A. Gudkova [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2024. – Vol. 65. – № 6. – P. 1210-1218.

79. Design of multifunctional rare earth Dy–Ce substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles for X-band microwave absorption and EMI shielding / S. S. Atkare,

S. T. Alone, A. V. Fulari [и др.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2025. – Т. 179. – С. 114805.

80. Structural, magnetic and impedance spectroscopy of M-type hexaferrites synthesized with WOWS sol gel method / G. Asghar, F. Shabir, S. N. Khisro [и др.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2025. – Т. 178. – С. 114648.

81. Robustic and hybrid cobalt doped BaFe₁₂O₁₉ hexaferrites for the photocatalytic degradation of Congo Red for wastewater treatment / Himanshi, S. Ganesan, P. K. Pathak [et al.] // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – № 1. – P. 31051.

82. Manglam, M. K. Effect of Gd doping on magnetic and MCE properties of M-type barium hexaferrite / M. K. Manglam, M. Kar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Т. 899. – С. 163367.

83. Magnetic and structural analysis of BaZn_xZr_xFe_{12-2x}O₁₉ (x = 0.1–0.7) hexaferrite samples for magnetic applications / S. Verma, A. Singh, S. Sharma [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Т. 930. – С. 167410.

84. Correlation of crystalline and magnetic structures of barium ferrites with dual ferroic properties / V. Turchenko, A. Trukhanov, S. Trukhanov [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Т. 477. – С. 9-16.

85. Ищенко, А. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А. А. Ищенко, Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов. – 2-е изд., испр. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 648 с.

86. Langford, J. I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J. I. Langford, A. J. C. Wilson // *Journal of Applied Crystallography*. – 1978. – Vol. 11. – Scherrer after sixty years. – № 2. – P. 102-113.

87. Williamson, G. K. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // *Acta Metallurgica*. – 1953. – Т. 1. – № 1. – С. 22-31.

88. Skryabin, V. A. Chemical and Physical Properties of Powder Materials / V. A. Skryabin // *Polymer Science, Series D*. – 2024. – Vol. 17. – № 4. – P. 971-974.

89. Shuzhi, L. X-Ray Diffraction / L. Shuzhi, L. Pengxing. – Text : electronic // *The ECPH Encyclopedia of Mining and Metallurgy*. – Springer, Singapore, 2024. –

P. 2364-2367. – URL: https://link.springer.com/rwe/10.1007/978-981-99-2086-0_909 (date accessed: 25.06.2025).

90. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // *Acta Crystallographica*. – 1967. – Vol. 22. – № 1. – P. 151-152.

91. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – № 2. – P. 65-71.

92. Синтез и свойства металлооксидных плёнок / С. И. Рембеза, Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова, Кошелева. – Воронеж : Воронежский государственный технический университет, . – 387 с.

93. Radiation-induced lattice relaxation in α -Fe₂O₃ nanorods / A. M. Khalil, S. Abdelaal, A. M. Abdelhady [et al.] // *Scientific Reports*. – 2023. – Vol. 13. – № 1. – P. 16194.

94. Enhanced ammonia sensing performance of barium hexaferrite enabled through Zn doping: Mechanistic study considering modulation of Fe²⁺/Fe³⁺ ratio and oxygen vacancy / T. Das, S. Mojumder, D. Saha, M. Pal // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2024. – T. 406. – Enhanced ammonia sensing performance of barium hexaferrite enabled through Zn doping. – C. 135358.

95. Kumar, A. EFFECT OF PARTICLE SIZE OF BaFe₁₂O₁₉ ON THE MICROWAVE ABSORPTION CHARACTERISTICS IN X-BAND / A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh // *Progress In Electromagnetics Research M*. – 2013. – Vol. 29. – P. 223-236.

96. Mechanism of Ball Milling and the Factors Affecting the Process of Milling / N. B. Pradeep, S. Parameshwara, S. G. Chethan [et al.]. – Text : electronic // *Mechanically Alloyed Novel Materials: Processing, Applications, and Properties* / ed. S. Rajendrachari. – Singapore : Springer Nature, 2024. – P. 1-10. – URL: https://doi.org/10.1007/978-981-97-6504-1_1 (date accessed: 23.06.2025).

97. Arce, C. Comparing the Impact of Knife and Ball Milling of Beech Chips on the Particle Size Characteristics / C. Arce, L. Krátký. – Text : electronic // *Waste and*

Biomass Valorization. – 2025. – URL: <https://doi.org/10.1007/s12649-025-03119-0> (date accessed: 23.06.2025).

98. Grinding force model of ultrasonic-assisted grinding Cf/SiC ceramic matrix composites based on specific energy / G. Qiao, G. Liu, W. Zheng [et al.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2025. – Vol. 137. – № 1. – P. 131-150.

99. Клишин, А. П. Влияние размеров частиц порошка оксида алюминия на спекание керамики в постоянном магнитном поле / А. П. Клишин, С. А. Гынгазов, В. И. Верещагин // Физика И Химия Обработки Материалов. – 2024. – № 5. – С. 44-53.

100. Synthesis of high-entropy ceramics (Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})₃Al₅O₁₂ by electron beam heating / S. A. Ghyngazov, A. P. Surzhikov, I. P. Vasil'ev [и др.] // Ceramics International. – 2024. – Т. 50. – № 22, Part A. – С. 45037-45043.

101. Hajalilou, A. A comparative study of different concentrations of pure Zn powder effects on synthesis, structure, magnetic and microwave-absorbing properties in mechanically-alloyed Ni–Zn ferrite / A. Hajalilou, S. A. Mazlan, K. Shameli // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2016. – Тт. 96-97. – С. 49-59.

102. Effect of Zn for Ni substitution on the properties of Nickel-Zinc ferrites as studied by low-energy implanted positrons / C. A. Palacio Gómez, J. J. McCoy, M. H. Weber, K. G. Lynn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 481. – С. 93-99.

103. Strong and weak ferromagnetic of cobalt ferrite: Structural, magnetic properties and reflection loss characteristic / A. Johan, D. Setiabudidaya, F. S. Arsyad [и др.] // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Т. 295. – Strong and weak ferromagnetic of cobalt ferrite. – С. 127086.

104. Manikandan, M. Effect of high energy milling on the synthesis temperature, magnetic and electrical properties of barium hexagonal ferrite / M. Manikandan, C. Venkateswaran // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Тт. 358-359. – С. 82-86.

105. Effect of milling duration on structural properties of polycrystalline bulk barium hexaferrite : 1st International Conference on Physics of Materials and Technology / K. R. Nishkala, R. Radhakrishna Rao, S. Mutalik [и др.] // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Т. 58. – С. 631-637.

106. Infrared spectral evolution, elastic, optical and thermodynamic properties study on mechanically milled $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite / K. B. Modi, S. J. Shah, N. B. Pujara [и др.] // Journal of Molecular Structure. – 2013. – Т. 1049. – С. 250-262.

107. Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process : Proceedings of the International Conference on the Advanced Materials Processing Technology, 2001. / M. E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J. M. Torralba // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – Т. 143-144. – С. 470-474.

108. Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite / M. A. Cobos, P. de la Presa, I. Llorente [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 849. – С. 156353.

109. Cedeño-Mattei, Y. Effect of high-energy ball milling time on structural and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders / Y. Cedeño-Mattei, O. Perales-Pérez, O. N. C. Uwakweh // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Т. 341. – С. 17-24.

110. Ball milling and annealing effect in structural and magnetic properties of copper ferrite by ceramic synthesis / M. Á. Cobos, J. A. Jiménez, I. Llorente [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Т. 1006. – С. 176206.

111. Ball milling for mechanochemical reactions / I. R. Speight, K. J. Ardila-Fierro, J. G. Hernández [et al.] // Nature Reviews Methods Primers. – 2025. – Vol. 5. – № 1. – P. 29.

112. Microscopic mechanism of ferroelectric properties in barium hexaferrites / V. Turchenko, A. S. Bondyakov, S. Trukhanov [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 931. – С. 167433.

113. Microstructural and magnetic properties of Zn substituted nickel ferrite synthesised by facile solution combustion method. – URL:

<https://ietresearch.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1049/mnl.2018.5217> (date accessed: 20.06.2025). – Text : electronic.

114. Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals / S. Kumar, P. Kumar, V. Singh [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Т. 379. – С. 50-57.

115. Size-dependent magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles synthesized by chemical solution method / W. Si, Z. Zhang, Y. Wang [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2024. – Vol. 35. – № 28. – P. 1840.

116. John, S. P. Determination of ferrimagnetic and superparamagnetic components of magnetization and the effect of particle size on structural, magnetic and hyperfine properties of $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles / S. P. John, J. Mathew M // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Т. 869. – С. 159242.

117. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys | *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.1948.0007> (дата обращения: 21.06.2025). – Текст : электронный.

118. Salunkhe, A. B. Ferrite- and Non-ferrite-Based Superparamagnetic Materials / A. B. Salunkhe, M. V. Londhe, V. M. Khot. – Text : electronic // *Superparamagnetic Materials for Cancer Medicine* / eds. N. Thorat, N. K. Sahu. – Cham : Springer International Publishing, 2023. – P. 57-72. – URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-37287-2_3 (date accessed: 21.06.2025).

119. Microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite ceramics fabricated by spark plasma sintering / G. Liu, B. Dai, Y. Ren [и др.] // *Ceramics International*. – 2022. – Т. 48. – № 8. – С. 10412-10419.

120. Gallagher, P. K. Thermomagnetometry and thermal decomposition of siderite / P. K. Gallagher, S. St. J. Warne // *Thermochimica Acta*. – 1981. – Т. 43. – № 3. – С. 253-267.

121. Some applications of thermomagnetometry to the study of chromindur alloys / P. K. Gallagher, E. Coleman, S. Jin, R. C. Sherwood // *Thermochimica Acta*. – 1980. – Т. 37. – № 3. – С. 291-300.

122. Gallagher, P. K. Chapter 4 - Thermogravimetry and Thermomagnetometry / P. K. Gallagher. – Текст : электронный // Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry : Principles and Practice / ред. М. Е. Brown. – Elsevier Science B.V., 1998. – Т. 1. – С. 225-278. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573437498800071> (дата обращения: 28.06.2025).

123. Sanders, J. P. Thermomagnetometric evidence of γ -Fe₂O₃ as an intermediate in the oxidation of magnetite / J. P. Sanders, P. K. Gallagher // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Т. 406. – № 1. – С. 241-243.

124. Warne, S. St. J. Thermomagnetometry and evolved gas analysis in the identification of organic and pyritic sulphur in coal and oil shale / S. St. J. Warne, A. J. Bloodworth, D. J. Morgan // *Thermochimica Acta*. – 1985. – Т. 93. – С. 745-748.

125. Warne, S. St. J. Thermal analysis—a resurgence in the earth sciences: With applied, industrial and environmental aspects / S. St. J. Warne // *Thermochimica Acta*. – 1991. – Т. 192. – Thermal analysis—a resurgence in the earth sciences. – С. 19-28.

126. Warne, S. St. J. Thermal analysis and coal assessment: an overview with new developments : Advances in International Thermal Sciences: Environment, Polymers, Energy and Techniques / S. St. J. Warne // *Thermochimica Acta*. – 1996. – Т. 272. – Thermal analysis and coal assessment. – С. 1-9.

127. Thermomagnetometric analysis of nickel–zinc ferrites / A. Astafyev, E. Lysenko, A. Surzhikov [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142. – № 5. – P. 1775-1781.

128. Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagnetometric analysis / E. N. Lysenko, A. L. Astafyev, V. A. Vlasov, A. P. Surzhikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Т. 465. – С. 457-461.

129. Thermal analysis of Co-Zn ferrite synthesis from milled powders / E. V. Nikolaev, E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov, A. L. Astafyev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – Vol. 148. – № 4. – P. 1455-1462.

130. Астафьев, А. Л. Разработка термомагнитометрического метода контроля гомогенности и фазового состава ферритов / А. Л. Астафьев. – Томск : Томский политехнический университет, . – 121 с.

131. Астафьев, А. Л. Исследование чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитных фаз в порошковых системах / А. Л. Астафьев, Е. Н. Лысенко, А. П. Суржиков // Контроль. Диагностика. – 2018. – № 6. – С. 40-45.

132. Servant, C. Structural transformations produced during tempering of Fe-Ni-Co-Mo alloys / C. Servant, P. Lacombe // Journal of Materials Science. – 1977. – Vol. 12. – № 9. – P. 1807-1826.

133. Haglund, O. Curie temperature of alloys, its measurement and technical importance / O. Haglund // Journal of thermal analysis. – 1982. – Vol. 25. – № 1. – P. 21-43.

134. Gallagher, P. K. Thermomagnetometry / P. K. Gallagher // Journal of thermal analysis. – 1997. – Vol. 49. – № 1. – P. 33-44.

135. Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process : Proceedings of the International Conference on the Advanced Materials Processing Technology, 2001. / M. E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J. M. Torralba // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – Т. 143-144. – С. 470-474.

136. Guillon, I. Phase transformations in a Co-Cu-Ni alloy / I. Guillon, C. Servant, O. Lyon // Acta Materialia. – 2005. – Т. 53. – № 8. – С. 2469-2483.

137. Chang, H. The effect of composition on the Curie temperature of κ -phase (Fe, Mn)₃AlC_x / H. Chang, D. Gan, P. W. Kao // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Т. 99. – № 1. – С. 30-33.

138. Brzozowski, R. Correlation between thermal induced structural and magnetic transformations in Si-rich Fe₇₃Cu₁Si₁₆B₇Nb₃ metal alloy : Proceedings of the Fifth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems Belgrade, Serbia, 21-25 June 2011 / R. Brzozowski, M. E. Moneta // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2012. – Т. 279. – С. 208-211.

139. Оценка Фазового Состава Литийзамещенных Ферритов С Помощью Термомагнитометрического Анализа И Математического Моделирования / А. П. Суржиков, Е. Н. Лысенко, А. Л. Астафьев [и др.] // Контроль. Диагностика. – 2014. – № 11. – С. 30-33.

140. Kessler, M. Kinetic Energy Dose as a Unified Metric for Comparing Ball Mills in the Mechanocatalytic Depolymerization of Lignocellulose / M. Kessler, R. Rinaldi. – Текст : электронный // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Т. 9. – URL: <https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2021.816553/full> (дата обращения: 10.07.2025).

141. Валиахметович, Ш. Р. Рентгенофазовый анализ композита TiC-Al с легирующей добавкой марганца / Ш. Р. Валиахметович, А. Е. Александрович, Н. В. Александрович // *Актуальные исследования*. – 2021. – № 12 (39). – С. 16-21.

142. Size and shape analysis of micro- to nano-particles of quartz powders using advanced electron microscopy and laser diffraction methods / M. Olbert, V. Nedela, J. Jirak, J. Hudec // *Powder Technology*. – 2024. – Т. 433. – С. 119250.

143. Comparison of grain size distribution measurements of sand-silt mixtures using laser diffraction systems / J. Laible, B. Camenen, J. Le Coz [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2023. – Vol. 23. – № 5. – P. 2310-2325.

144. Beaumal, V. Particle Size Distribution of Dietary Lipid Assemblies / V. Beaumal, S. Marze. – Text : electronic // *Multidimensional Characterization of Dietary Lipids* / eds. C. Lopez [et al.]. – New York, NY : Springer US, 2024. – P. 301-315. – URL: https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3758-6_21 (date accessed: 11.07.2025).

145. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Т. 60. – № 2. – С. 309-319.

146. Теория полимолекулярной адсорбции (Теория БЭТ) – #HerzenSPb: История и методология химии. Теория полимолекулярной адсорбции (Теория БЭТ) – #HerzenSPb. – URL: (дата обращения: 04.08.2025). – Текст : электронный.

147. Kumar, A. Lignin Surface Area, Pores, and Surface Pore Distribution / A. Kumar. – Text : electronic // *Handbook of Lignin*. – Springer, Singapore, 2025. – P. 1-

15. – URL: https://link.springer.com/rwe/10.1007/978-981-97-2664-6_19-1 (date accessed: 04.08.2025).

148. Вибрационный магнитометр. специальный физический практикум / Н. С. Перов, В. В. Родионова, Прудникова М.В., [и др.]. – Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2010. – 44 с.

149. Measurement of the Curie temperature based on temperature dependent thermal properties / S. Wilhelmy, A. Zimare, Q. Zhang [и др.] // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2021. – Т. 124. – С. 105239.

150. Vlasák, G. Magnetostrictions and Curie temperature measurements of (Fe–Co)_{91–x}Mo₈Cu₁B_x alloys with varying Co/Fe ratio : Proceedings of the 18th International Symposium on Soft Magnetic Materials / G. Vlasák, D. Janičkovič, P. Švec // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Т. 320. – № 20. – С. e754–e757.

151. Curie temperature and magnetic permeability regulation of Cr–Mg co-doped NiCuZn ferrite for tumor hyperthermia / H. Li, J. Wang, S. Lv [и др.] // Ceramics International. – 2024. – Т. 50. – № 14. – С. 25925–25932.

152. Thermoelectric Power and Electrical Resistivity of Some Ni-Based Alloys Near the Curie Point / I. Nagy, L. Pál, H. C. Wolfe [et al.]. – Text : electronic // AIP Conference Proceedings MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS – 1972: Eighteenth Annual Conference. – Denver, Colorado (USA) : AIP, 1973. – P. 916–920. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/10/1/916-920/862598> (date accessed: 07.07.2025).

153. Tuning in optical, magnetic and Curie temperature behaviour of nickel ferrite by substitution of monovalent K⁺ ion of Ni_{0.8}K_{0.2}Fe₂O₄ nanomaterials for multifunctional applications / N. Kumar, R. K. Singh, S. Kumar, P. Kumar // Physica B: Condensed Matter. – 2021. – Т. 606. – С. 412797.

154. Параметры структуры и магнитные свойства полученных методом СВС кобальт содержащих гексаферритов системы Me₂W / Е. П. Найден, В. А. Журавлев, В. И. Сусяев [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 9. – С. 87.

155. Effects of Ce substitution on the structural and electromagnetic properties of NiZn ferrite / L.-Z. Li, X.-X. Zhong, R. Wang [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 475. – С. 1-4.

156. Experimental determination of magnetocrystalline anisotropy constants and saturation magnetostriction constants of NiZn and NiZnCo ferrites intended to be used for antennas miniaturization / J.-L. Mattei, E. Le Guen, A. Chevalier, A.-C. Tarot // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Т. 374. – С. 762-768.

157. Virden, A. E. Structure and magnetic properties of NiZn ferrite nanoparticles : Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS' 04) / A. E. Virden, K. O'Grady // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Тт. 290-291. – С. 868-870.

158. Исследование магнитных свойств никель-цинковых ферритов термомагнитометрическим методом / Е. В. Николаев, Е. Н. Лысенко, С. А. Бобуёк, А. П. Суржиков // Известия Вузов. Физика. – 2023. – Т. 66. – № 5 (786). – С. 112-119.

159. Magnetic properties of Mn/Co substituted nano and bulk Ni–Zn ferrites: A comparative study / S. Ramesh, L. N. Patro, B. Dhanalakshmi [и др.] // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Т. 306. – Magnetic properties of Mn/Co substituted nano and bulk Ni–Zn ferrites. – С. 128055.

160. Волохов, Н. Калориметрия фазовых переходов «ферромагнетик ↔ парамагнетик» в железе, кобальте, никеле / Н. Волохов, Л. Спивак // Вестник Пермского университета. Физика. – 2024. – № 2. – С. 27-32.

161. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751-767.

162. Biofuel-assisted synthesis of barium hexaferrite nanoparticles: magnetic properties characterizations and pyridoxin sensing / K. Chellammal, S. Jesurani, K. Samikannu [et al.] // Ionics. – 2025. – Vol. 31. – Biofuel-assisted synthesis of barium hexaferrite nanoparticles. – № 3. – P. 2981-2995.

163. Preparation, Structural, and Magnetic Properties of Soft ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) and Hard ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) Ferrite Composites / T. Ramesh, P. Usha, D. Venkatesh [et al.] // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2024. – Vol. 37. – № 8. – P. 1617-1628.

164. Synthesis and Study of Manganese-Substituted Barium Hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ / K. P. Gafarova, V. E. Zhivulin, S. A. Gudkova [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2024. – Vol. 65. – № 9. – P. 1748-1756.

165. Structural and luminescent properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ compounds | Modern Physics Letters B. – URL: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984920504114> (дата обращения: 07.07.2025). – Текст : электронный.

166. Magnetic and structural analysis of $\text{BaZn}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-0.7$) hexaferrite samples for magnetic applications / S. Verma, A. Singh, S. Sharma [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 930. – С. 167410.

167. Investigations of Co substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Zn spinel ferrite / J. Hu, Y. Ma, X. Kan [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 513. – С. 167200.

168. Cobalt–zinc nanoferrite for synergistic photocatalytic and peroxymonosulfate-assisted degradation of sulfosalicylic acid / P. Dhiman, A. Kumar, G. Rana, G. Sharma // Journal of Materials Science. – 2023. – Vol. 58. – № 24. – P. 9938-9966.

169. Intensive analysis of uncoated and surface modified Co-Zn nanoferrite as a heat generator in magnetic fluid hyperthermia applications / D. D. Andhare, S. R. Patade, M. V. Khedkar [et al.] // Applied Physics A. – 2022. – Vol. 128. – № 6. – P. 502.

170. Исследование магнитных и структурных свойств ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, полученных методом гидротермального синтеза / А. Ю. Миронович, В. Г. Костишин, Х. И. Аль-Хафаджи [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – № 9. – С. 39-47.

171. Impact of transition metal (Co and Mn) substitution on the structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles towards permanent magnet application

/ Moatoshi, C. Borgohain, S. D. Kaushik, J. P. Borah // Applied Physics A. – 2023. – Vol. 129. – № 9. – P. 607.

172. Figura, L. O. Disperse Systems: Particle Characterization / L. O. Figura, A. A. Teixeira. – Text : electronic // Food Physics: Physical Properties - Measurement and Applications / eds. L. O. Figura, A. A. Teixeira. – Cham : Springer International Publishing, 2023. – Disperse Systems. – P. 101-144. – URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-27398-8_3 (date accessed: 14.08.2025).

173. Structural investigation of mechanically activated nanocrystalline BaTiO₃ powders / V. P. Pavlović, J. Krstić, M. J. Šćepanović [и др.] // Ceramics International. – 2011. – T. 37. – № 7. – C. 2513-2518.

174. Lemine, O. M. Microstructural characterisation of α -Fe₂O₃ nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR / O. M. Lemine // Superlattices and Microstructures. – 2009. – T. 45. – № 6. – C. 576-582.

175. Shafaay, A. S. The Influence of Zn Doping on the Cation Distribution and Antibacterial Activity of CoFe₂O₄ / A. S. Shafaay, R. Ramadan // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2023. – Vol. 36. – № 5. – P. 1465-1480.

176. Structural, optical, morphological, dielectric and magnetic features of Neodymium substitution Co–Zn spinel ferrites prepared using sol–gel auto combustion method / N.-H. Khan, Z. A. Gilani, G. Hussain [et al.] // Indian Journal of Physics. – 2024. – Vol. 98. – № 10. – P. 3509-3526.

177. Structural, dielectric and magnetic characteristics of praseodymium doped Cobalt-Zinc spinel ferrites for communication and microwave frequency applications / N.-H. Khan, Z. A. Gilani, M. Abid [et al.] // Applied Physics A. – 2024. – Vol. 130. – № 11. – P. 829.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АКТ ВНЕДРЕНИЯ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС ТПУ

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



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по образовательной
деятельности НИ ТПУ
Соловьев М.А.

07 2026г.

АКТ

« 03 » 07 2026г.

Проверка использования результатов кандидатской диссертации «Термомагнитометрический метод контроля структурного и магнитного состояния магнитомягких и магнитотвёрдых ферритов» Бобуёк Сергея, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в учебной и научной деятельности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Составлен комиссией:

Председатель: Суржиков А.П., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры, Отделения контроля и диагностики Инженерной школы неразрушающего контроля и безопасности (ОКД ИШНКБ)

Члены комиссии: Вавилова Г.В., доцент, к.т.н., доцент ОКД ИШНКБ
Лысенко Е.Н., доцент, д.т.н., профессор ОКД ИШНКБ

В период с «29» июня 2026г. по «03» июля 2026г. комиссия провела проверку об использовании результатов кандидатской диссертации Бобуёк С. в учебную и научную деятельности ТПУ. В ходе проверки установлено, что разработанный термомагнитометрический метод контроля структурного состояния ферритовых порошков, а также созданное на его основе программное обеспечение для автоматизированной обработки результатов измерений (свидетельство о регистрации № RU2025687346) используются в образовательном процессе при выполнении лабораторных работ и решении исследовательских задач по следующим дисциплинам: «Основы математического моделирования», «Электромагнитный контроль и диагностика», «Планирование измерительных экспериментов», «УИРС», «НИРС» бакалаврами и магистрами направления «Приборостроение», а также при выполнении выпускных квалификационных работ.

При участии Бобуёк С. в качестве научного руководителя и консультанта выполнены 3 бакалаврские выпускные квалификационные работы.

Председатель комиссии:  Суржиков А.П.

Члены комиссии:  Вавилова Г.В.

 Лысенко Е.Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
СВИДЕТЕЛЬСТВО О ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ
ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025687346

**Автоматизированная оценка влияния механического
измельчения на структуру и магнитные свойства
ферритовых порошков**

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

Авторы: *Бобуёк Сергей (KZ), Суржиков Анатолий Петрович
(RU), Елькин Владимир Денисович (RU)*

Заявка № **2025686876**

Дата поступления **09 октября 2025 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **09 октября 2025 г.**



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат: 0492e763a6300c1b44240b70c0a2026
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов