



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Николаева Светлана Андреевна

**ЛИТИЕВЫЕ И ЛИТИЙ-ТИТАН-ЦИНК-МАРГАНЦЕВЫЕ
ФЕРРИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Томск – 2022

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

Научный руководитель:

Лысенко Елена Николаевна

доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники, диэлектриков и полупроводников, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты:

Смирнов Серафим Всеволодович

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», лаборатория интегральной оптики и радиофотоники, ведущий научный сотрудник

Клопотов Анатолий Анатольевич

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

Защита состоится «20» сентября 2022 года в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.11 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Усова, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.11
кандидат физико-математических наук



Власов В.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Эксплуатационные свойства литийсодержащих ферритов напрямую зависят от фазового состава, формируемого при изготовлении ферритов. Незамещенный литиевый феррит с химической формулой LiFe_5O_8 имеет, наряду с прямоугольностью петли гистерезиса, самую высокую температуру Кюри и высокие значения намагниченности насыщения, что делает возможным его применение как магнитного материала для сердечников трансформаторов, антенн, устройств магнитной записи. Вместе с тем высокие диэлектрические потери из-за низкого значения удельного электрического сопротивления не позволяют его использовать в СВЧ технике.

Литийсодержащие ферриты, использующиеся в микроволновой технике, как правило, имеют сложный состав, который достигается путем замещения ионов железа, например, ионами титана, цинка, марганца. При замещении ионами титана электрическое сопротивление возрастает, но намагниченность насыщения падает. Увеличение намагниченности достигается введением цинка в литиевый феррит. В обоих случаях происходит снижение температуры Кюри. Обладая определенным сочетанием электрофизических и магнитных свойств, многокомпонентные литий-титан-цинковые ферриты широко используются в качестве магнитных радиотехнических материалов для дискретных быстродействующих фазовращателей, циркуляторов и специальной радиоэлектронной аппаратуры.

Таким образом, варьированием различных комбинаций по замещению, можно улучшить некоторые характеристики, однако, во многих случаях это приводит к ухудшению других характеристик. В связи с этим существует необходимость в улучшении электрофизических и магнитных свойств литиевых ферритов.

Одним из способов улучшения характеристик ферритов является введение добавок-микрокомпонентов в виде оксидов в синтезированные ферритовые порошки перед их спеканием. Можно выделить несколько типов вводимых добавок: одни образуют жидкую фазу во время спекания, тем самым влияя на процесс уплотнения феррита; другие располагаются на границах зерен как вторая фаза, влияя на свойства ферритов.

В последнее время весьма перспективными представляются результаты по использованию диоксида циркония в качестве эффективного микрокомпонента, влияющего на свойства и структурное состояние широкого класса материалов, включая ферриты. Введение малых количеств ZrO_2 в ферритовый порошок может повлиять на процесс спекания ферритовой керамики и тем самым позволит управлять структурно-чувствительными характеристиками ферритов, включая электрическое сопротивление и магнитную проницаемость.

В связи с этим исследования в области получения литиевых и замещенных литиевых ферритов, содержащих ZrO_2 , является актуальной задачей современного материаловедения.

Степень разработанности темы

Вопросами изучения электрофизических и магнитных свойств ферритовых материалов занимается большой круг ученых, научно-исследовательских центров и лабораторий по всему миру. Среди них значимые результаты в области получения и исследования свойств литиевых ферритов были получены в Томском политехническом университете, Институте химии твердого тела СО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Московском институте стали и сплавов, Томском государственном университете и др.

Обнаружено, что для литийсодержащих ферритов в технологическом процессе их спекания в качестве добавок часто используют легкоплавкие оксиды, например, Bi_2O_3 , которые формирует прослойки жидкой фазы на поверхности частиц и активирует процессы массопереноса при спекании, тем самым повышая плотность спеченных изделий при более низких температурах спекания. Вопрос о влиянии микрокомпонента ZrO_2 на свойства ферритов недостаточно изучен. Существует ограниченное количество работ по этому направлению, результаты которых показали увеличение начальной магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления Ni-Zn и Mn-Zn ферритов. Данных о влиянии диоксида циркония на свойства простых литиевых и литий-титан-цинк-марганцевых ферритов в литературе не обнаружено.

Целью работы является разработка литийсодержащих ферритовых материалов, модифицированных ZrO_2 , и исследование их электрических, магнитных и механических свойств.

Задачи исследования

- Дилатометрические исследования процессов спекания литиевых ферритов $LiFe_5O_8$ и литий-титан-цинк-марганцевых ферритов $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4-Bi_2O_3$ с добавкой диоксида циркония в количестве (0–3 вес.%), полученного плазмохимическим и золь-гель способами.

- Установление зависимостей структурных свойств ферритов от концентрации и химического происхождения добавки ZrO_2 .

- Исследование электрических, магнитных и механических свойств ферритов, содержащих ZrO_2 .

- Разработка ферритовых материалов составов $LiFe_5O_8-ZrO_2$ и $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4-Bi_2O_3-ZrO_2$ с улучшенными характеристиками.

- Разработка технологических режимов изготовления ферритов.

Объектом исследования являются литиевый и литий-титан-цинк-марганцевый ферриты составов $LiFe_5O_8$ и $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4-Bi_2O_3$

соответственно, изготовленные по керамической технологии. Для модификации данных составов использовался ZrO_2 , полученный плазмохимическим и золь-гель способами.

Предмет исследования – процессы формирования фазового состава, электрических, магнитных и механических свойств литиевого и литий-титан-цинк-марганцевого ферритов с разным содержанием диоксида циркония.

Научная новизна

1. Установлено, что независимо от способа получения микрокомпонента ZrO_2 , ферриты после спекания представляют собой композиционный материал, состоящий из магнитной ферритовой фазы и немагнитного ZrO_2 , соотношение которых зависит от количества введенной добавки. При этом в ферритовой керамике частицы ZrO_2 , располагаясь преимущественно по границам зерен ферритовой фазы, препятствуют росту зерен в процессе спекания и тем самым формируют более мелкозернистую структуру со свойствами, отличными от немодифицированных ферритов.

2. Установлено, что введение в синтезированный ферритовый порошок состава $LiFe_5O_8$ микрокомпонента ZrO_2 , полученного плазмохимическим способом, в количестве не более 2 вес.% приводит к увеличению относительной плотности с 80.2 до 86.8 %, микротвердости с 347 до 479 кг/мм², удельного электрического сопротивления с $1.0 \cdot 10^5$ до $8.2 \cdot 10^5$ Ом·см, удельной намагниченности насыщения с 66.5 до 68.7 Гс·см³/г, температуры Кюри с 638.5 до 639.6 °С спеченной при 1100 °С ферритовой керамики в зависимости от концентрации микрокомпонента. Указанные изменения параметров обусловлены влиянием микрокомпонента на формирование микроструктуры в процессе спекания и стехиометрического состава феррита.

3. Установлено, что введение в синтезированные ферритовые порошки состава $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$ микрокомпонента ZrO_2 , полученного плазмохимическим способом, в количестве не более 2 вес.% приводит к увеличению относительной плотности с 94.9 до 97.1 %, микротвердости с 506 до 633 кг/мм², удельного электрического сопротивления с $2.5 \cdot 10^8$ до $5.6 \cdot 10^8$ Ом·см, удельной намагниченности насыщения с 34.0 до 38.5 Гс·см³/г, температуры Кюри с 297.4 до 321.5 °С, к уменьшению диэлектрических потерь с 0.01 до 0.007 в спеченной при 1010 °С ферритовой керамики в зависимости от концентрации микрокомпонента. Указанные изменения параметров обусловлены влиянием микрокомпонента на формирование микроструктуры в процессе спекания и стехиометрического состава феррита.

4. Установлено, что введение в синтезированный ферритовый порошок состава $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$ микрокомпонента ZrO_2 , полученного золь-гель способом, в количестве до 1 вес.% приводит к увеличению относительной плотности с 94.9 до 95.5 %, микротвердости с 506 до 803 кг/мм², удельного электрического сопротивления с $2.5 \cdot 10^8$ до $4.3 \cdot 10^8$ Ом·см, удельной

намагниченности насыщения с 34.0 до 34.6 Гс·см³/г, температуры Кюри с 297.4 до 305.3 °С. Указанные изменения параметров обусловлены преимущественным влиянием микрокомпонента на микроструктуру феррита в процессе его спекания.

Теоретическая значимость работы

Получены новые знания о процессах, протекающих при высокотемпературном спекании литиевого и литий-титан-цинк-марганцевого ферритов, содержащих диоксид циркония, и закономерностях формирования их микроструктурных, механических, электрических и магнитных свойств.

Практическая значимость работы

Получены данные о влиянии добавки диоксида циркония, изготовленного с использованием различных технологий, на свойства литийсодержащих ферритов. Разработаны ферритовые материалы составов $\text{LiFe}_5\text{O}_8\text{-ZrO}_2$ и $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и технологические режимы их изготовления с целью получения плотных ферритовых образцов с улучшенными электромагнитными и механическими характеристиками.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для использования литийсодержащих ферритов с разработанными составами в СВЧ электронике. А также результаты могут быть использованы в области материаловедения и технологии изготовления ферритов других составов.

Методология диссертационного исследования

В основе работы было предположено, что использование диоксида циркония в качестве добавки в синтезированные ферритовые порошки будет оказывать существенное влияние на микроструктуру ферритов во время их спекания. При этом необходимо учитывать не только количественное содержание добавки, но и её способ получения, влияющий на морфологию и дисперсность порошков. Таким образом, есть основания полагать, что разный способ получения ZrO_2 будет оказывать различное воздействие на свойства спекаемых ферритов.

В работе применялись следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, метод гидростатического взвешивания, двухзондовый метод измерения сопротивления растекания, рентгенофазовый анализ, термомагнитометрия, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия, дилатометрия, кинетический анализ процессов спекания литиевых ферритов, магнитометрия.

Положения выносимые на защиту

1. Положение о формировании композиционных материалов $\text{LiFe}_5\text{O}_8\text{-ZrO}_2$ и $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с мелкозернистой структурой и увеличении их плотности с повышением содержания плазмохимического ZrO_2 до 2 вес.% и золь-гель ZrO_2 до 1 вес.%.

2. Положение о влиянии диоксида циркония, полученного плазмохимическим методом, на увеличение микротвердости, удельного электрического сопротивления, удельной намагниченности насыщения, температуры Кюри, на уменьшение диэлектрических потерь ферритов с увеличением концентрации вводимого ZrO_2 , за счет изменения микроструктуры в процессе спекания и стехиометрического состава ферритов.

3. Положение о влиянии диоксида циркония, полученного золь-гель методом, на увеличение микротвердости, удельного электрического сопротивления, температуры Кюри литий-титан-цинк-марганцевых ферритов с увеличением концентрации вводимого ZrO_2 , за счет изменения только микроструктуры ферритов в процессе их спекания.

Личный вклад автора

Результаты, приведенные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллективом проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Национального исследовательского Томского политехнического университета. Автор лично сформулировал цели и задачи работы, изготавливал образцы, планировал и проводил эксперименты, обрабатывал экспериментальные данные, проводил анализ полученных данных и делал выводы.

Достоверность результатов работы обеспечивается совокупностью больших объемов экспериментальных данных, полученных на современном исследовательском оборудовании, за счет использования проверенных вычислительных и измерительных методик, выступлениями на международных научных конференциях и публикацией научных статей в рецензируемых журналах.

Апробация результатов работы

Основные результаты экспериментальных исследований опубликованы в российских и международных научных высокорейтинговых журналах. Результаты доложены и обсуждены на международных научных конференциях: XXI Международная научная конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2015); XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015); 20-я Международная конференция молодых специалистов по микро/нанотехнологиям и электронным приборам (Алтай, 2019); 6 Центральная и Восточно-Европейская конференция по термическому анализу (Сплит, Хорватия, 2021); 9-я Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы радиофизики» (Томск, 2021).

Результаты работы использовались при выполнении гранта РФФИ № 19-72-10078 «Установление закономерностей изменения магнитных фазовых превращений в области температуры Кюри ферритовых материалов» и гранта

РФФИ № 20-07-00662 «Направленная модификация электромагнитных свойств СВЧ ферритов путем введения различных добавок, включая редкоземельные элементы».

Публикации

По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, из них 14 публикаций в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 1 публикация в журнале, рекомендованном ВАК и 4 публикации в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, общих выводов и списка литературы из 143 наименований. Диссертация содержит 62 рисунка и 29 таблиц.

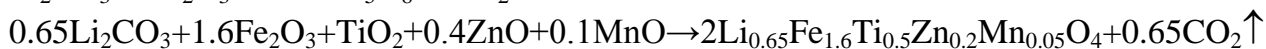
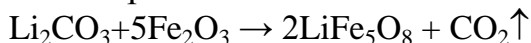
Содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, определена цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор по электрическим, магнитным, структурным свойствам ферритов и области их применения. Также приведены данные электрофизических и магнитных характеристик ферритов литиевой группы. Рассмотрены методы влияния на их свойства путем введения микрокомпонентов перед спеканием. Проведен анализ литературы, посвященный воздействию добавки диоксида циркония на свойства ферритовой керамики.

Во второй главе представлена информация об объектах исследования и приведено описание основных экспериментальных методик.

В данной работе рассматриваются два вида литийсодержащих ферритов, имеющие химические формулы LiFe_5O_8 (Li феррит) и $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ (Li-Ti-Zn-Mn феррит). Исследуемые образцы были изготовлены по керамической технологии. Соотношения исходных реагентов в порошковых смесях рассчитывались согласно следующим уравнениям:



Синтез Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов проводился при температуре 900°C в течение 2 и 4 часов соответственно. Для предотвращения нарушения стехиометрии вследствие улетучивания лития, к синтезированному порошку Li-Ti-Zn-Mn феррита был добавлен V_2O_5 в количестве 1 вес.% путем механического перемешивания в шаровой мельнице, позволяющий снизить температуру дальнейшего спекания. Методом такого же перемешивания в синтезированные порошки обоих ферритов был добавлен диоксид циркония в количестве (0-3) вес.%, порошок которого был изготовлен по золь-гель технологии или плазмохимическим способом. Плазмохимический ZrO_2 ,

полученный на Сибирском химическом комбинате, имеет средний размер частиц 15 нм и фазовый состав, включающий моноклинную ($m\text{-ZrO}_2$) и тетрагональную ($t\text{-ZrO}_2$) фазы в количестве 45 и 55 вес.% соответственно. Золь-гель ZrO_2 , изготовленный японской фирмой TOSOH, был стабилизирован оксидом иттрия в количестве 3 мол.%. Средний размер частиц такого порошка составляет 27 нм, фазовый состав включает 25 вес.% $m\text{-ZrO}_2$ фазы и 75 вес.% $t\text{-ZrO}_2$ фазы.

Перед синтезом и спеканием образцы были спрессованы из порошков в форме таблеток холодным односторонним прессованием на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа в течение трех минут.

Спекание образцов проводилось на dilatометре DIL 402C в течение 2 часов. Температуры спекания Li феррита были 1050°C и 1100°C. Образцы Li-Ti-Zn-Mn феррита спекались при температуре 1010°C. Для исследования кинетики процессов спекания ферритов скорость нагрева была 2, 5, 10 °C/мин с последующей изотермической выдержкой. Результаты, полученные методом dilatометрии, анализировались с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus Analysis и Netzsch Thermokinetics 3.1.

Для оценки фазового состава исследуемых образцов использовался порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Полученные с помощью данного прибора рентгеновские спектры были обработаны полнопрофильным анализом с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5.

Оценка микроструктуры образцов была проведена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности ферритовых образцов на микроскопе Hitachi TM-3000. Микротвёрдость образцов измерялась методом Виккерса с использованием микротвердомера фирмы Zwick Roell.

Для измерения электрической проводимости ферритовых образцов был применен двухзондовый метод сопротивления растекания, при котором объемное удельное электрическое сопротивление определяется в приповерхностном слое образца. После каждого измерения производилась сошлифовка поверхностного слоя в 50 мкм и измерения проводились повторно. Благодаря таким послойным измерениям был построен профиль распределения электрического сопротивления по глубине образца.

Спектры магнитной и диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 20 Гц до 18 ГГц, а также температурные зависимости начальной магнитной проницаемости ферритовых образцов были исследованы с помощью центра радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов Национального исследовательского Томского государственного университета. Исследование характеристик удельной намагниченности насыщения проводилось с использованием магнитометра Н-04.

Для проведения экспериментов по термическому анализу использовали синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter. Температура Кюри исследуемых образцов определялась с помощью термомагнитометрического метода, основанного на термогравиметрических измерениях с приложенным внешним магнитным полем.

В третьей главе приводятся результаты исследования синтеза исследуемых ферритов, а также основные закономерности спекания ферритов с различным содержанием добавки ZrO_2 и формирования их микроструктуры.

С помощью рентгенофазового и термического анализов изучено влияние предварительной обработки смесей исходных реагентов $Li_2CO_3-Fe_2O_3$ и $Li_2CO_3-Fe_2O_3-TiO_2-ZnO-MnO_2$ в шаровой мельнице на синтез ферритовых порошков. Показано, что использование механического помола приводит к активации порошков, то есть к значительному снижению температуры начала твердофазного взаимодействия между оксидами и смещению конечной температуры реакции с выделением CO_2 с $740^\circ C$ до $500^\circ C$ по сравнению с неактивированными реагентами. Это приводит к повышению скорости образования Li и $Li-Ti-Zn-Mn$ ферритов, так что выбранный температурно-временной режим синтеза обеспечивает получение ферритов с исследуемым фазовым составом.

С помощью метода дилатометрии были проведены исследования влияния различных режимов механического измельчения синтезированных ферритовых порошков состава $Li_{0.649}Fe_{1.598}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.051}O_4$ на их уплотнение при спекании ферритовой керамики. Установлено, что при небольших скоростях помола до 600 об/мин и использовании шаров с диаметром 2 мм происходит увеличение плотности ферритовой керамики в процессе ее спекания, предположительно вследствие уменьшения размера частиц. При увеличении энергонапряженности помола, то есть при использовании больших скоростей до 1100 об/мин и диаметра шаров 5 мм, плотность ферритовой керамики ухудшается, а пористость увеличивается, вследствие образования во время помола крупных агломератов, препятствующих уплотнению ферритов во время их спекания.

Методом дилатометрии проведено исследование закономерностей спекания Li и $Li-Ti-Zn-Mn$ ферритов с разным содержанием и с различной химической предысторией добавки ZrO_2 . Данные дилатометрического анализа приведены на рисунке 1. Для всех образцов наблюдается сильное изменение их длины из-за резкого уплотнения ферритов на неизотермической стадии нагрева с последующей дальнейшей усадкой с более низкой скоростью на стадии изотермического спекания.

Для Li феррита, модифицированного $ZrO_2(ПХ)$ до 2 вес.%, уплотнение начинается при более низких температурах с $400^\circ C$ по сравнению с температурой начала усадки немодифицированного феррита, равной $600^\circ C$. Несмотря на то, что такие образцы к началу изотермической стадии спекания

характеризуются меньшим уплотнением, в конце стадии изотермического спекания они показывают примерно одинаковую усадку.

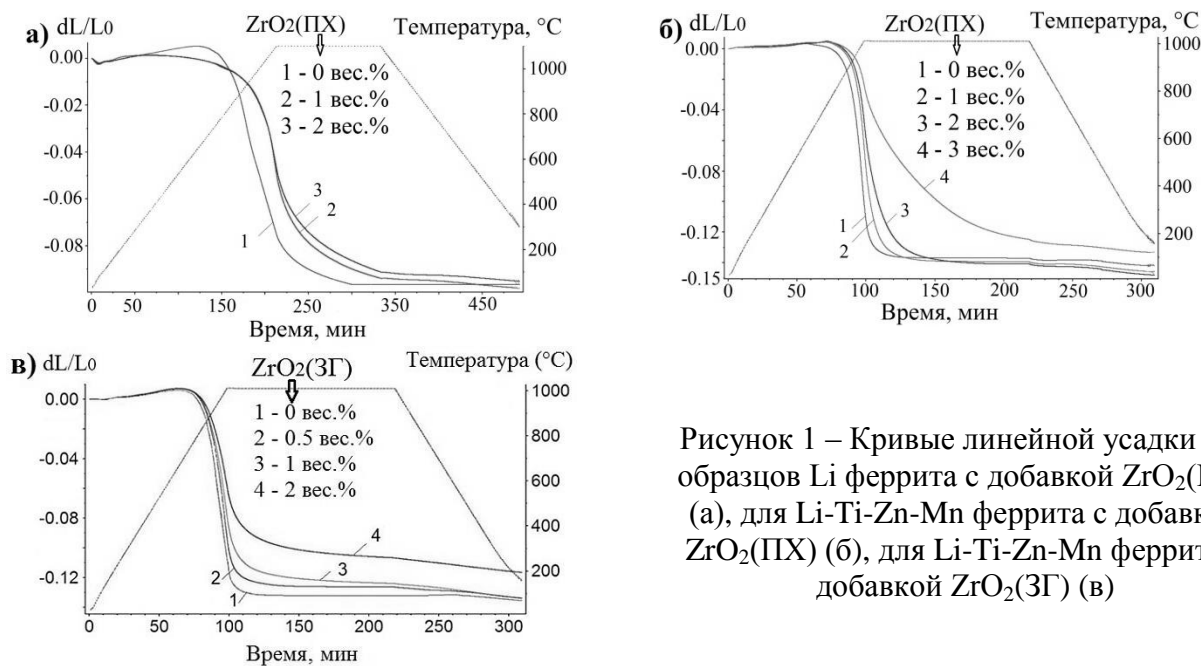


Рисунок 1 – Кривые линейной усадки для образцов Li феррита с добавкой $ZrO_2(PX)$ (а), для Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $ZrO_2(PX)$ (б), для Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $ZrO_2(3Г)$ (в)

Поведение процесса начала спекания Li-Ti-Zn-Mn феррита без добавки аналогично поведению процесса спекания Li феррита. Усадка образца начинается от $600^{\circ}C$. В отличие от модифицированного Li феррита, температура начала уплотнения Li-Ti-Zn-Mn феррита, содержащего $ZrO_2(PX)$ или $ZrO_2(3Г)$, смещается в область более высоких температур и составляет около $800^{\circ}C$. Кроме того, скорость усадки образцов на неизотермической стадии нагрева уменьшается с увеличением концентрации диоксида циркония. В конце стадии изотермического спекания образцы с содержанием добавки до 2 вес.% показывают примерно одинаковую усадку. Образцы Li-Ti-Zn-Mn феррита с содержанием $ZrO_2(PX)$ в количестве 3 вес.% или $ZrO_2(3Г)$ в количестве 2 вес.% показывают наименьшее общее уплотнение в конце процесса спекания. По всей видимости, данная примесь немного препятствует интенсивному увеличению площади контакта между частицами на начальной стадии спекания, как показывают кривые усадки на неизотермической стадии нагрева образцов. Однако малые концентрации диоксида циркония имеют значительное влияние на конечную стадию спекания, когда происходит процесс интенсивного уменьшения пористости материала с дальнейшим залечиванием изолированных пор.

Образцы Li феррита, спеченные при $1050^{\circ}C$, показали относительно низкую плотность (72–74) % (табл.1). Повышение температуры спекания до $1100^{\circ}C$ приводит к увеличению плотности образцов. При увеличении содержания добавки $ZrO_2(PX)$ до 2 вес.% плотность таких образцов также растет.

Плотность образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита увеличивается с повышением содержания ZrO_2 (ПХ) до 2 вес.% и ZrO_2 (ЗГ) до 1 вес.%. С дальнейшим увеличением концентрации добавки плотность образцов падает. Результаты по плотности спеченной ферритовой керамики согласуются с общей усадкой этих образцов в соответствии с дилатометрическим анализом.

Таблица 1 – Структурные характеристики ферритов с разным содержанием ZrO_2

LiFe ₅ O ₈ -ZrO ₂ (ПХ)						
	T _{сп} =1050°C			T _{сп} =1100°C		
Содержание ZrO ₂ , вес.%	0	1	2	0	1	2
$\rho_{\text{ЭКС}}$, Г/см ³	3.42	3.52	3.54	3.82	3.93	4.15
$\rho_{\text{ОТН}}$, %	71.8	73.8	74.1	80.2	82.3	86.8
D, мкм	2.5	1.5	1.4	2.7	1.6	1.5
Q, %	16.9	14.4	13.4	16.3	14.6	13.2
a, Å	8.3300	8.3305	8.3309	8.3300	8.3306	8.3310
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ -Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂ (ПХ), T _{сп} =1010°C						
Содержание ZrO ₂ , вес.%	0	0.5	1	2	3	
$\rho_{\text{ЭКС}}$, Г/см ³	4.27	4.33	4.34	4.38	3.78	
$\rho_{\text{ОТН}}$, %	94.9	96.2	96.3	97.1	83.6	
D, мкм	2.4	2.2	2.1	1.9	1.6	
Q, %	4.5	4.5	4.5	4.5	13.9	
a, Å	8.3595	8.3633	8.3640	8.3675	8.3697	
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ -Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂ (ЗГ), T _{сп} =1010°C						
Содержание ZrO ₂ , вес.%	0	0.1	0.2	0.5	1	2
$\rho_{\text{ЭКС}}$, Г/см ³	4.27	4.28	4.29	4.31	4.31	4.01
$\rho_{\text{ОТН}}$, %	94.9	95.1	95.3	95.7	95.5	88.7
D, мкм	3.7	3.6	3.1	2.6	1.7	1.5
Q, %	4.3	4.2	4.1	4.0	4.1	8.5
a, Å	8.3595	8.3680	8.3680	8.3670	8.3670	8.3680

Таким образом, независимо от способа получения малые количества добавки диоксида циркония положительным образом оказывают влияние на процесс спекания ферритов и способствуют получению более плотной ферритовой керамики. Требуемая для этого различная концентрация вводимой добавки, по-видимому, связана с предысторией используемого порошка ZrO_2 , заключающейся в разном фазовом составе и морфологии частиц.

Кривые усадки, полученные методом дилатометрии, использовались для проведения кинетического анализа на основе математического моделирования для определения параметров спекания феррита. Моделирование процесса спекания проведено, как с использованием диффузионных моделей (модели Яндера и Гинстлинга-Броунштейна), так и модель-независимыми способами, такими как анализ Фридмана и реакция *n*-го порядка. В целом результаты

моделирования показали, что параметры Аррениуса, полученные для модифицированных диоксидом циркония Li-Ti-Zn-Mn ферритов, ниже, чем для немодифицированных.

Для всех исследуемых в работе ферритовых образцов после их спекания был проведен рентгенофазовый анализ. Полученные рентгенограммы (рис. 2) указывают на основное присутствие шпинельных фаз, соответствующих исследуемым ферритам.

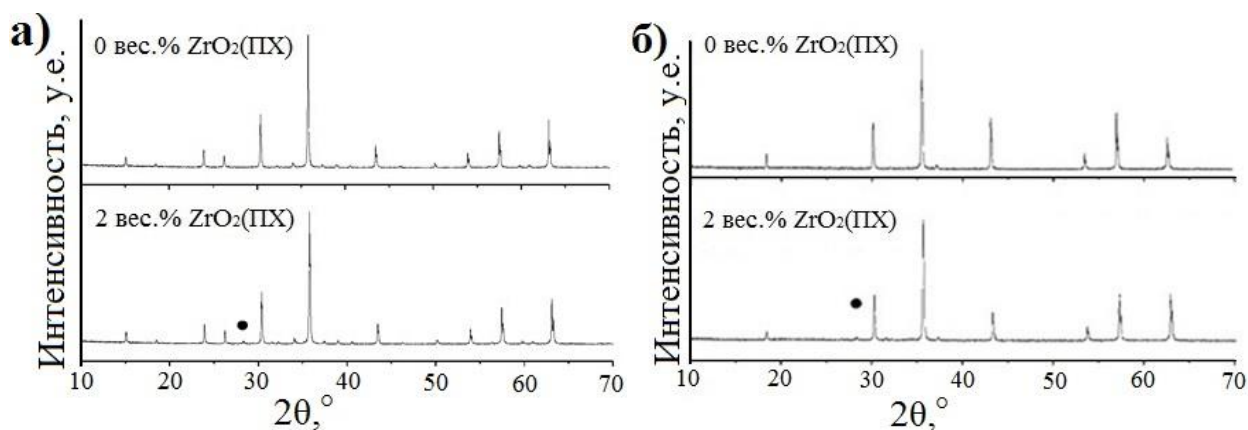


Рисунок 2 – Рентгенограммы Li (а) и Li-Ti-Zn-Mn (б) ферритов, модифицированных плазмохимическим ZrO_2 (• – $m-ZrO_2$)

Литиевый феррит характеризуется наличием упорядоченной шпинельной фазы, поскольку отмеченные отражения при $2\theta \approx 15^\circ$, 23° и 26° соответствуют упорядоченному $\alpha-Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Пики низкой интенсивности в диапазоне углов $28.1-28.4^\circ$, соответствующие фазе $m-ZrO_2$, проявляются на рентгенограммах, как для Li, так и для Li-Ti-Zn-Mn ферритов, при содержании добавки в ферритах более 1 вес.%. Параметр решетки (a) ферритов (табл. 1), модифицированных ZrO_2 (ПХ), постоянно увеличивается с повышением содержания добавки. Для образцов, содержащих ZrO_2 (ЗГ), параметр a возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и затем не меняется в пределах погрешности.

Анализ СЭМ изображений микроструктуры показал (рис. 3, 4), что все исследуемые образцы имеют поликристаллическую структуру с зернами многогранниками. Образцы Li-Ti-Zn-Mn феррита, по сравнению с образцами Li-феррита, имеют большую плотность (табл. 1) и меньшую пористость за счет Bi_2O_3 , входящего в состав синтезированного Li-Ti-Zn-Mn порошка. Как видно из микрофотографий, оксид висмута образует жидкую фазу во время спекания и концентрируется на границах зерен, что способствует уплотнению феррита при его спекании.

Частицы ZrO_2 располагаются в основном по границам ферритовых зерен. Средний размер зерна (D) ферритовой керамики значительно уменьшается с увеличением содержания диоксида циркония (табл. 1). При достижении

концентрации $ZrO_2(ПХ)$ 3 вес.% и $ZrO_2(ЗГ)$ 2 вес.% наблюдается значительное уменьшение плотности образцов и увеличение их пористости.

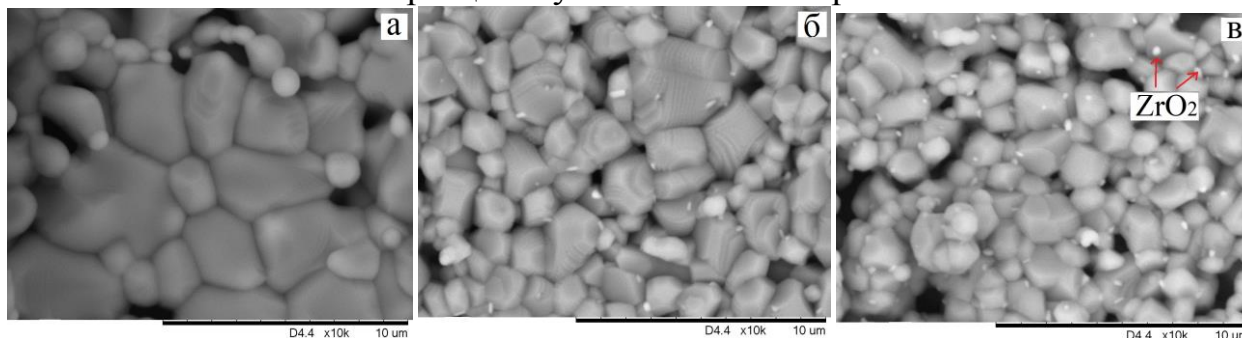


Рисунок 3 – СЭМ изображения спеченного при 1100 °С Li феррита, модифицированного $ZrO_2(ПХ)$ в количестве 0 вес.% (а), 1 вес.% (б) и 2 вес.% (в)

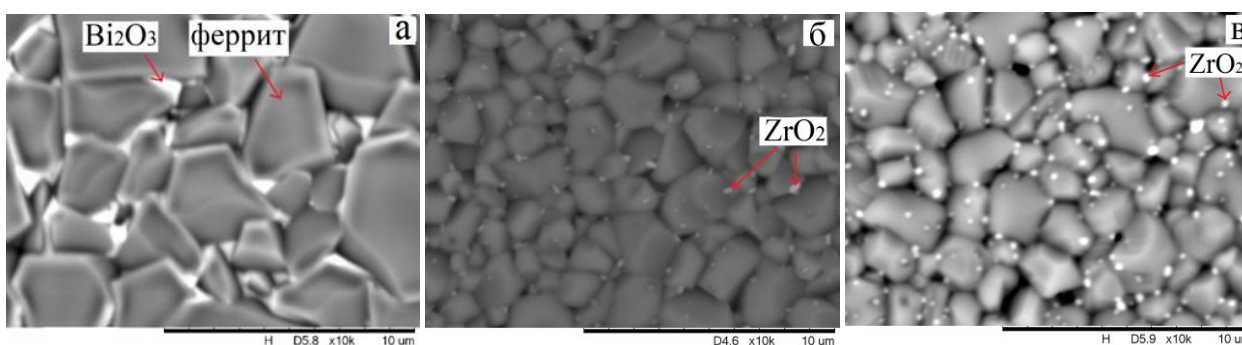


Рисунок 4 – СЭМ изображения спеченного при 1010°С Li-Ti-Zn-Mn феррита, модифицированного $ZrO_2(ПХ)$ в количестве 0 вес.% (а), 2 вес.% (б) и $ZrO_2(ЗГ)$ 1 вес.% (в)

В четвертой главе представлены результаты исследования электромагнитных и механических свойств Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов, модифицированных диоксидом циркония.

Для определения энергии активации электрической проводимости (E_a) были измерены температурные зависимости тока объемной проводимости (I) ферритов от комнатной температуры до 300°С. На рисунке 5 представлены результаты таких измерений для Li феррита на различной глубине образца. Для остальных образцов вид зависимостей имел схожий характер.

Для всех образцов электропроводность возрастает по мере роста температуры образца, при этом наклон линейных кривых, построенных в логарифмических координатах $\ln(I) = f(1/kT)$, изменяется при определенной температуре, равной $\sim (90 \pm 15)$ °С. Таким образом, кривые изменения тока проводимости от температуры можно разделить предположительно на две области (I и II). Как видно из таблиц 2 и 3 значения E_a для всех исследуемых образцов выше при температуре более 90°С (II область), что может указывать на увеличение доли ионной проводимости в общем электропереносе, который в основном определяется электронной составляющей на основе перескока электронов между разновалентными ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенными в октаэдрических узлах кристаллической решетки.

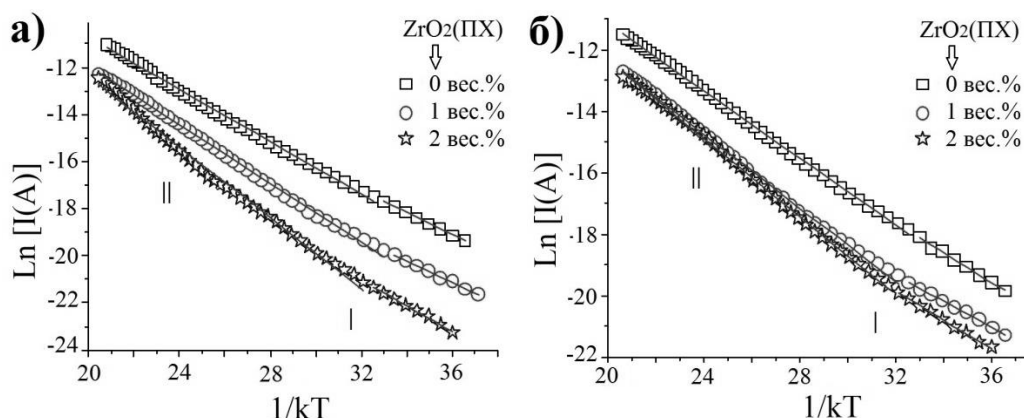


Рисунок 5 – Температурные зависимости тока объемной проводимости в приповерхностной области (а) и на глубине 300 мкм (б) Li феррита, модифицированного $ZrO_2(PHX)$ и спеченного при $1100^\circ C$

Таблица 2 – Электрические параметры Li феррита

$ZrO_2(PHX)$, вес. %	На поверхности образца			На глубине 300 мкм		
	ρ , МОм·см при $25^\circ C$	$E_a \pm 0.05$, эВ		ρ , МОм·см при $25^\circ C$	$E_a \pm 0.05$, эВ	
		I	II		I	II
$T_{сп} = 1050^\circ C$						
0	2.61	0.56	0.63	0.92	0.38	0.59
1	5.45	0.51	0.74	0.98	0.38	0.60
2	16.35	0.49	0.82	2.24	0.40	0.61
$T_{сп} = 1100^\circ C$						
0	0.13	0.47	0.56	0.10	0.48	0.55
1	0.88	0.45	0.62	0.78	0.42	0.60
2	4.02	0.54	0.75	0.82	0.46	0.64

Таблица 3 – Электрические параметры Li-Ti-Zn-Mn феррита

ZrO_2 (ПХ), вес. %	$E_a \pm 0.05$, эВ				ZrO_2 (ЗГ), вес. %	$E_a \pm 0.05$, эВ			
	на поверхности		на глубине 300 мкм			на поверхности		на глубине 300 мкм	
	I	II	I	II		I	II	I	II
0	0.41	0.61	0.43	0.62	0	0.41	0.61	0.43	0.62
0.5	0.61	0.85	0.55	0.59	0.1	0.41	0.66	0.44	0.60
1	0.66	0.77	0.52	0.62	0.5	0.50	0.60	0.48	0.63
2	0.59	0.85	0.41	0.73	1	0.43	0.67	0.51	0.64
3	0.76	0.90	0.30	0.75	2	0.39	0.73	0.42	0.74

С увеличением концентрации вводимого $ZrO_2(PHX)$ в литиевый феррит E_a во II области увеличивается. Образцы Li-Ti-Zn-Mn феррита, модифицированные диоксидом циркония, в целом также обладают большими значениями E_a в этой температурной области. При этом E_a на поверхности образца выше, чем на глубине.

По результатам послойных измерений электропроводности было рассчитано удельное электрическое сопротивление (ρ) и построен профиль его распределения по глубине образцов (рис. 6).

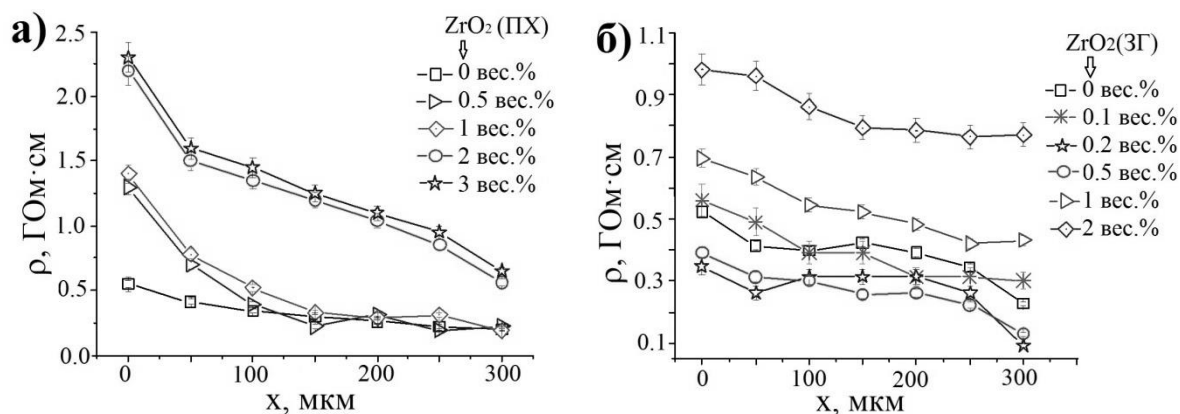


Рисунок 6 – Распределение электрического сопротивления по глубине образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием ZrO₂(ПХ) (а) и ZrO₂(ЗГ) (б)

По мере увеличения расстояния от поверхности ρ уменьшается, а затем остается неизменным на глубине более 300 мкм. Таким образом, результаты свидетельствуют о существующей неоднородности электрических свойств ферритов по толщине. В работе предположено, что наблюдаемая неравномерность в распределении ρ связана с окислительно-восстановительными процессами, происходящими в процессе спекания.

Результаты также показали, что ρ растет с увеличением концентрации введенного ZrO₂(ПХ), особенно в приповерхностной области образцов. Значительное увеличение электросопротивления по всей глубине наблюдается при модифицировании образцов ZrO₂(ПХ) в количестве 2 вес.% и более.

При увеличении концентрации ZrO₂(ЗГ) до 0.5 вес.% значения ρ варьируются в сторону уменьшения или увеличения без каких либо четких закономерностей. Значительное его увеличение наблюдается в образцах с ZrO₂(ЗГ) в количестве 1–2 вес.%.

Известно, что поликристаллический феррит можно рассматривать как совокупность низкоомных ферритовых зерен (за счет большого содержания ионов Fe²⁺), разделенных высокоомными межзеренными прослойками. Согласно модели Купса, на ρ существенное влияние оказывает число и сечение межзеренных контактов. Следует полагать, что в более мелкозернистом феррите будут наблюдаться более высокие значения E_a и ρ .

Полученные параметры микротвердости (H_V) для исследуемых ферритов приведены в таблице 4. Результаты показали, что на микротвердость Li феррита влияет как режим спекания, так и количество введенной добавки. Так, увеличение температуры спекания до 1100°C и концентрации ZrO₂(ПХ) до 2 вес.% может значительно повысить микротвердость Li феррита до 479 кг/мм².

Микротвердость Li-Ti-Zn-Mn феррита также увеличивается с повышением содержания добавки ZrO₂(ПХ) до 2 вес.% и ZrO₂(ЗГ) до 1 вес.%. Ухудшение микротвердости образцов, модифицированных более высокой концентрацией диоксида циркония, связано с высокой пористостью таких образцов.

Результаты измерения удельной намагниченности насыщения (σ_s) образцов показали (табл. 4), что данный параметр существенно увеличивается для обоих ферритов при увеличении концентрации ZrO_2 (ПХ) в образцах. Вследствие того, что σ_s зависит в первую очередь от химического состава и малочувствительна к структуре ферритов, формируемой на этапе спекания, то ее увеличение свидетельствует об изменении стехиометрического состава ферритов, модифицированных плазмохимическим ZrO_2 .

Таблица 4 – Магнитные характеристики ферритов

LiFe ₅ O ₈ -ZrO ₂ (ПХ)						
	T _{сп} =1050°C			T _{сп} =1100°C		
Содержание ZrO ₂ , вес. %	0	1	2	0	1	2
H _V , кг/мм ²	301	192	179	347	403	479
σ_s , Гс·см ³ /Г	66.5	67.3	68.4	66.5	67.0	68.7
T _к , °C	638.3	638.4	639.7	638.5	638.7	639.6
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ -Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂ (ПХ), T _{сп} =1010°C						
Содержание ZrO ₂ , вес. %	0	0.5	1	2	3	
H _V , кг/мм ²	506	561	592	633	324	
σ_s , Гс·см ³ /Г	34.0	38.2	40.3	38.5	42.2	
T _к , °C	297.4	321.2	321.3	321.5	341.9	
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ -Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂ (ЗГ), T _{сп} =1010°C						
Содержание ZrO ₂ , вес. %	0	0.1	0.2	0.5	1	2
H _V , кг/мм ²	506	694	743	768	803	762
σ_s , Гс·см ³ /Г	34.0	34.5	34.4	34.0	34.6	35.0
T _к , °C	297.4	300.4	301.8	305.0	305.3	306.0

Введение ZrO_2 (ЗГ) в Li-Ti-Zn-Mn феррит слабо влияет на удельную намагниченность насыщения, что может говорить о незначительном влиянии данной добавки на стехиометрический состав ферритов.

Термогравиметрические (ТГ) кривые, измеренные при нагреве образцов в магнитном поле, показывают наличие магнитофазового перехода в Li феррите в области температур (630-640) °C (рис. 7). Данное изменение веса обусловлено переходом образца из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Изменению веса для каждого образца соответствует одиночный острый пик на деривативной ТГ кривой (ДТГ), что говорит о присутствии в спеченных образцах Li феррита только одной магнитной фазы. В наших экспериментах за температуру Кюри (T_к) принимали конечную температуру пика на ДТГ кривой, характеризующую полный переход в парамагнитное состояние феррита, которая практически совпадает с конечной температурой весового скачка. Точка Кюри для образцов Li феррита близка к температуре максимума ДТГ пика, вследствие острого (скачкообразного) магнитофазового перехода. Зафиксированные T_к, приведенные в таблице 4, имеют близкие значения к температуре Кюри, равной ~630°C для незамещенного литиевого феррита. Видно, что введение ZrO_2 (ПХ) в литиевый феррит увеличивает его температуру

Кюри. Уменьшение площади ДСК пика, связанного с переходом «порядок–беспорядок» в фазе LiFe_5O_8 ($\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$), с увеличением введенного $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ свидетельствует об уменьшении количества упорядоченной фазы в спеченных образцах, что может быть связано с частичным нарушением решетки Li феррита.

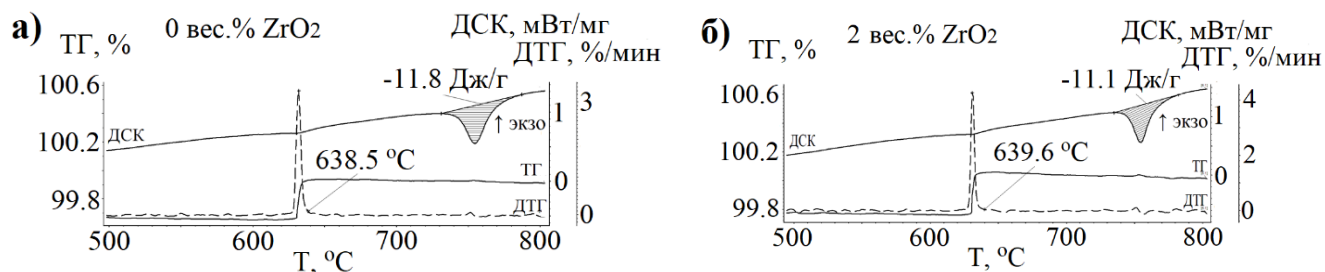


Рисунок 7 – ТГ/ДТГ/ДСК анализ при нагреве в магнитном поле Li феррита, модифицированного $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ и спеченного при 1100°C

Согласно ТГ кривым для Li-Ti-Zn-Mn феррита, магнитофазовый переход характеризуется более длительным температурным интервалом (рис. 8), по сравнению с Li ферритами. Значение точки Кюри значительно выше температуры максимума ДТГ пика, вследствие размытости весового скачка.

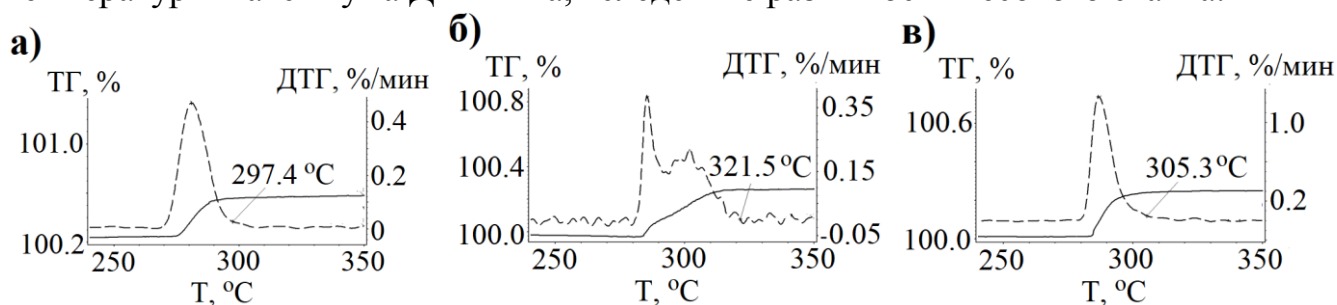


Рисунок 8 – ТГ (сплошная линия) и ДТГ (пунктир) анализ при нагреве в магнитном поле Li-Ti-Zn-Mn феррита без добавки (а) и с $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ в количестве 2 вес.% (б) и $\text{ZrO}_2(3Г)$ 1 вес.% (в)

Для ферритов, модифицированных $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ (рис. 8б), наблюдается значительное увеличение T_K с увеличением количества вводимой добавки (табл. 4). При этом, при достижении концентрации $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ (1–2) вес.% происходит размывание и расщепление пиков на ДТГ кривой, что может свидетельствовать о наличии нескольких магнитных фаз с близкими значениями температуры Кюри. Такое поведение ДТГ пиков подтверждает ранее сделанное предположение о частичном нарушении кристаллической решетки феррита, предположительно за счет нарушения его стехиометрического состава.

Кривые ТГ/ДТГ для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита, модифицированного $\text{ZrO}_2(3Г)$ (рис. 8в), качественно имеют схожий вид. Однако значительного увеличения температуры Кюри в таких образцах не наблюдается, по сравнению с образцами Li-Ti-Zn-Mn феррита, содержащего $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$.

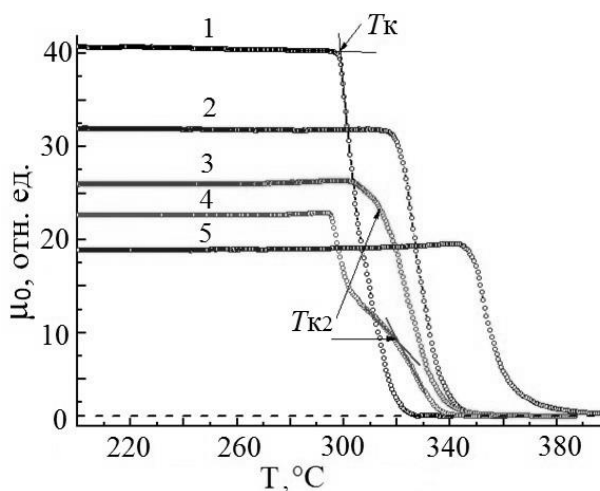


Рисунок 9 – Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости Li-Ti-Zn-Mn феррита: кривая 1- образец без добавки, кривые 2, 3, 4, 5 с содержанием ZrO_2 (ПХ) в количестве 0.5, 1, 2 и 3 вес.% соответственно

Результаты измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости (μ_0) (рис. 9) для Li-Ti-Zn-Mn феррита, модифицированного ZrO_2 (ПХ), показали уменьшение μ_0 при увеличении концентрации добавки, основной причиной которого может быть наблюдаемое скопление диоксида циркония на поверхностях зерен феррита, равно как и уменьшение их среднего размера.

Поведение спектров магнитной проницаемости существенно зависит от количества добавки, введённой в состав образца (рис. 10). В ферритовых образцах можно наблюдать два максимума на частотной зависимости μ'' , которые определяются двумя

механизмами: процессами смещения и резонансами доменных границ ($\mu_{ДГ}(f)$), а также естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР) ($\mu_{ЕФМР}(f)$).

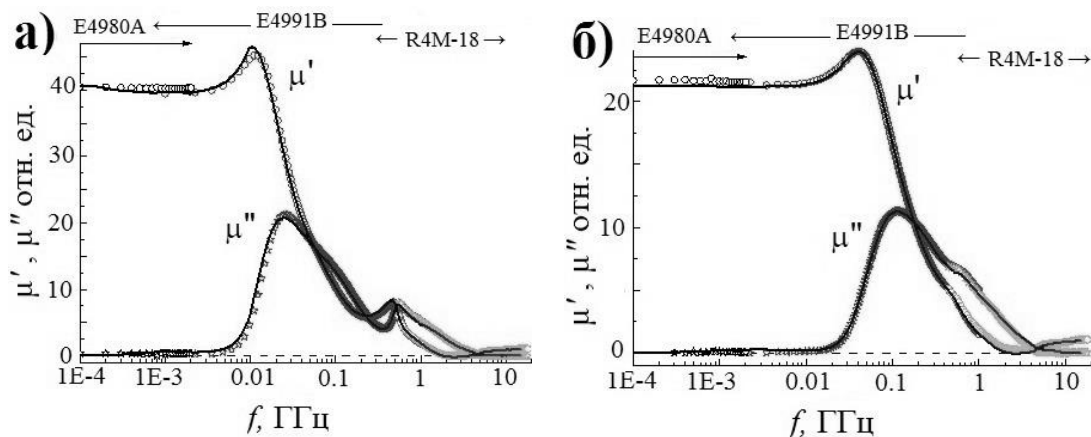


Рисунок 10 – Частотные зависимости действительной μ' и мнимой μ'' части комплексной проницаемости для Li-Ti-Zn-Mn феррита без (а) и с содержанием 2 вес.% ZrO_2 (ПХ) (б): символы – экспериментальные данные, линии – расчет компонентов комплексной проницаемости с использованием соотношений Крамера-Кронига (в верхней части рисунков отмечены марки приборов, используемых в определенной области частот)

По мере увеличения содержания добавки низкочастотный максимум ($f_{ДГ\max}$), обусловленный вкладом от $\mu_{ДГ}(f)$, смещается в сторону более высоких частот, и его величина ($\mu''_{ДГ\max}$) уменьшается. При увеличении концентрации ZrO_2 (ПХ) до 3 вес.%, оба максимума сливаются, однако остается сложная структура спектра для $\mu''(f)$. Небольшие количества немагнитного диоксида циркония, добавленного в порошок феррита перед его спеканием, существенно

влияют на частоту максимума поглощения $f_{\text{ДГmax}}$. Если в исходном материале она составляет 25 МГц, то при содержании ZrO_2 3 вес.% происходит увеличение $f_{\text{ДГmax}}$ до 120 МГц (табл. 5).

Вследствие постоянства характеристик в пределах экспериментальной ошибки в диапазоне частот выше 8 ГГц для Li-Ti-Zn-Mn феррита, величины действительной ε' и мнимой ε'' частей проницаемости были усреднены и их значения приведены также в таблице 5. Полученные значения ε' типичны для Li-Ti-Zn-Mn ферритмагнетиков. При этом диэлектрические потери в образцах, содержащих ZrO_2 (ПХ) значительно меньше, чем в немодифицированном феррите.

Таблица 5 – Магнитные и диэлектрические характеристики Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием ZrO_2 (ПХ)

Содержание ZrO_2 , вес.%	0	0.5	1	2	3
μ_0 , отн. ед.	36.9	31.0	25.0	21.7	18.8
$f_{\text{ДГmax}}$, ГГц	0.025	0.046	0.077	0.113	0.120
$\mu''_{\text{ДГmax}}$, отн. ед.	21.2	15.1	11.8	11.3	11.0
$f_{\text{ДГmax}}(\mu''_{\text{ДГmax}})^2$, ГГц	11.2	10.4	10.7	14.4	15.5
$f_{\text{ЕФМРmax}}$, ГГц	0.544	0.639	0.560	–	–
H_a , кЭ	0.29	0.34	0.30	–	–
ε' , отн. ед.	10.5	11.5	9.7	9.8	10.0
ε'' , отн. ед.	0.11	0.05	0.08	0.07	0.06
$\text{tg}\delta_\varepsilon$	0.01	0.004	0.008	0.007	0.006

Таблица 6 – Характеристики ферритовой керамики без и с содержанием ZrO_2

Состав композита	$\rho_{\text{экс}}$	H_V	ρ^*	T_k	σ_s
	г/см ³	кг/мм ²	Ом·см	°С	Гс·см ³ /Г
Li феррит					
LiFe_5O_8	3.82	347	$1.0 \cdot 10^5$	638.5	66.5
$\text{LiFe}_5\text{O}_8\text{-ZrO}_2$ (ПХ)	4.15	479	$8.2 \cdot 10^5$	639.6	68.7
Li-Ti-Zn-Mn феррит					
$\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$	4.27	506	$2.5 \cdot 10^8$	297.4	34.0
$\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (ПХ)	4.38	633	$5.6 \cdot 10^8$	321.5	38.5
$\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (3Г)	4.31	803	$4.3 \cdot 10^8$	305.3	34.6

Примечание - *Данные, полученные на глубине 300 мкм и более.

По результатам проведенных исследований, представленных в данной работе, были разработаны технологические режимы изготовления Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов, модифицированных ZrO_2 , с целью получения ферритовой керамики с улучшенными электромагнитными и механическими характеристиками (рис. 11). Схемы включают режимы синтеза и спекания, а также оптимальное содержание диоксида циркония в составе ферритовой керамики. В таблице 6 сведены данные по характеристикам немодифицированных образцов и образцов, полученных с использованием разработанных схем.

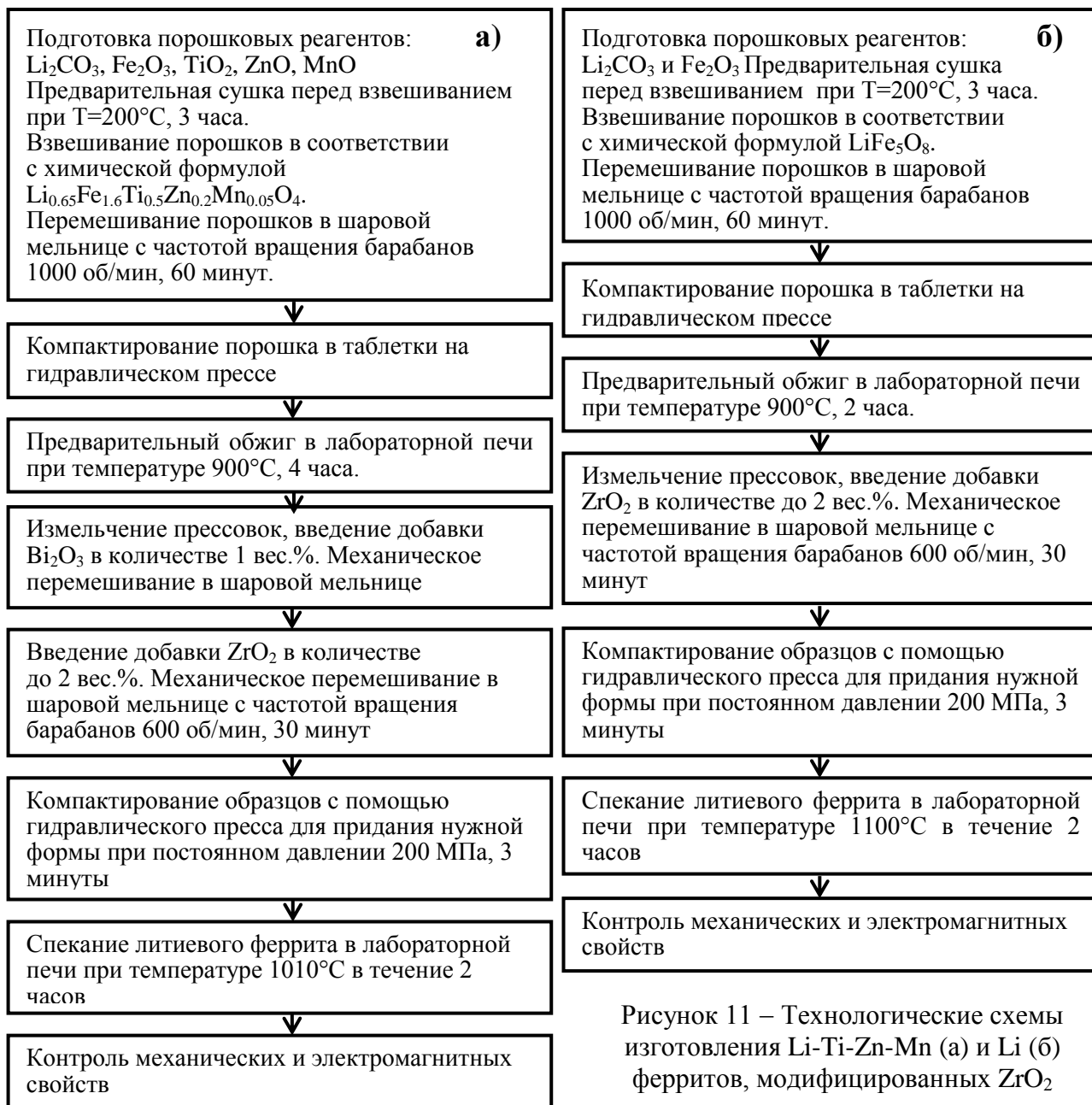


Рисунок 11 – Технологические схемы изготовления Li-Ti-Zn-Mn (а) и Li (б) ферритов, модифицированных ZrO_2

Основные выводы

1. Использование механического измельчения смесей исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$ в шаровой мельнице приводит к значительному снижению температуры начала твердофазного взаимодействия между оксидами и смещению конечной температуры реакции с выделением CO_2 с 740°C до 500°C по сравнению с неактивированными реагентами. Это приводит к повышению скорости образования Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов. С помощью метода термомагнитометрии показано, что выбранный температурно-временной режим синтеза обеспечивает получение ферритов с исследуемым фазовым составом.

2. Энергонапряженность механического измельчения, зависящая от скорости вращения барабанов шаровой мельницы и размера используемых шаров, влияет на уплотнение ферритовых порошков во время спекания. При небольших скоростях до 600 об/мин и использовании шаров с диаметром 2 мм происходит увеличение плотности ферритовой керамики, предположительно вследствие уменьшения размера частиц во время измельчения. При увеличении энергонапряженности механического измельчения, то есть при использовании больших скоростей до 1100 об/мин и диаметра шаров 5 мм, плотность ферритовой керамики ухудшается, а пористость увеличивается, вследствие образования во время измельчения больших агломератов, препятствующих уплотнению ферритов во время спекания.

3. По данным дилатометрического анализа, введение диоксида циркония в синтезированный ферритовый порошок влияет на уплотнение ферритовых образцов. При этом плотность Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов увеличивается с повышением содержания плазмохимического ZrO_2 до 2 вес.% и золь-гель ZrO_2 до 1 вес.%. При дальнейшем увеличении концентрации микрокомпонента плотность образцов заметно снижается.

4. По результатам кинетического анализа, проведенного с помощью математического моделирования дилатометрических данных по спеканию, введение малых количеств ZrO_2 в ферритовый порошок уменьшает параметры Аррениуса в кинетической модели, а сам процесс спекания является диффузионно-контролируемым.

5. Независимо от способа получения микрокомпонента ZrO_2 , ферритовая керамика после спекания представляет собой композит, состоящий из магнитной ферритовой фазы и немагнитного ZrO_2 , соотношение которых зависит от количества введенной добавки. При этом диоксид циркония во время спекания ферритов располагается преимущественно по границам зерен и влияет на формирование микроструктурных характеристик, прежде всего среднего размера зерна ферритовой керамики. При этом увеличение содержания добавки ZrO_2 в исследуемых ферритах приводит к снижению среднего размера зерна и увеличению параметра решетки спеченной керамики.

6. Введение микрокомпонента ZrO_2 , полученного как плазмохимическим, так и золь-гель методами, в синтезированный ферритовый порошок приводит к изменению механических, электрических и магнитных свойств ферритовой керамики составов $LiFe_5O_8$ и $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4-Bi_2O_3$

7. Микротвердость исследуемых ферритов повышается с увеличением содержания плазмохимического ZrO_2 до 2 вес.% и золь-гель ZrO_2 до 1 вес.%. При дальнейшем увеличении добавки микротвердость образцов резко снижается.

8. В интервале температур (30–300)°C в образцах наблюдается рост электропроводности с температурой вследствие полупроводниковых свойств

исследуемых ферритов. При этом проводимость характеризуется двумя значениями энергии активации, соответствующих областям (30–90)°С и (90–300)°С. Причем во второй области энергия активации выше, чем в первой, предположительно вследствие дополнительного вклада ионной проводимости по литию в общую электронную проводимость феррита.

9. Ферритовые образцы после спекания содержат поверхностные слои с более высоким удельным сопротивлением, что указывает на неравномерное распределение электрических свойств по глубине образцов, которое зависит от концентрации введенной добавки. Наблюдаемая неравномерность, толщиной ~ 300 мкм, в распределении электросопротивления связана с микроструктурными особенностями образцов и процессами, происходящими в процессе спекания. Значительное увеличение электросопротивления по всей глубине наблюдается при модифицировании образцов ZrO_2 в количестве 2 вес.% и более.

10. Введение плазмохимического ZrO_2 в синтезированный ферритовый порошок $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$ значительно увеличивает удельную намагниченность насыщения и температуру Кюри Li-Ti-Zn-Mn ферритов. Наблюдаемые изменения могут быть связаны с увеличением дефектности кристаллической решетки Li-Ti-Zn-Mn феррита за счет нарушения его стехиометрического состава.

11. Значения удельной намагниченности насыщения и температуры Кюри в образцах, содержащих ZrO_2 , полученный золь-гель методом, также увеличиваются, однако значительно в меньшей степени, по сравнению с образцами с добавкой плазмохимического ZrO_2 . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что введение такого микрокомпонента не приводит к изменению решетки феррита.

12. С увеличением концентрации ZrO_2 , полученного плазмохимическим способом, начальная магнитная проницаемость Li-Ti-Zn-Mn феррита падает, что связано с уменьшением среднего размера зерен и скоплением диоксида циркония в области границ зерен. Поведение спектров комплексной магнитной проницаемости в диапазоне частот от 10 МГц до 18 ГГц также существенно зависит от количества ZrO_2 (ПХ). По мере увеличения его содержания низкочастотный максимум частоты поглощения (частота резонанса доменных границ) смещается в сторону более высоких частот и его величина $\mu''_{дГ_{max}}$ уменьшается, что связано с уменьшением среднего размера зерна феррита.

13. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот выше 8 ГГц для Li-Ti-Zn-Mn феррита показали постоянство характеристик в пределах экспериментальной ошибки. Установлено, что диэлектрические потери в образцах, содержащих ZrO_2 (ПХ), значительно меньше, чем в немодифицированном феррите.

14. Разработаны технологические режимы изготовления Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов, модифицированных ZrO_2 с разной химической

предысторией, с целью получения ферритовой керамики с улучшенными электромагнитными и механическими характеристиками.

Список основных публикаций автора:

1. **Lamonova, S.A.** Influence of mechanical milling conditions on the dispersity of lithium ferrite / S.A. Lamonova, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev // IOP Conference Series – 2015. v. 93. Art. no. 012035.

2. **Lamonova, S.A.** Electrical properties of lithium ferrite with addition of ZrO_2 / S.A. Lamonova, A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko // IOP Conference Series – 2016. v. 110. Art. no. 012091.

3. **Lamonova, S.A.** Influence of the technique for producing lithium-titanium ferrite ceramics on its electrical properties / A.P. Surzhikov, A.V. Malyshev, S.A. Lamonova // IOP Conference Series – 2016. v. 110. Art. no. 012076.

4. **Nikolaeva, S.A.** Electromagnetic properties of $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ ferrite sintered by continuous electron beam heating / A.V. Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, S.A. Nikolaeva // Ceramics International. – 2016. v. 42, P. 16180–16183.

5. **Nikolaeva, S.A.** The influence of ZrO_2 additive on sintering and microstructure of lithium and lithium-titanium-zinc ferrites/ E.N. Lysenko, S.A. Ghyngazov, A.P. Surzhikov, S.A. Nikolaeva, V.A. Vlasov // Ceramics International. – 2019. v. 45, P. 2736-2741.

6. **Nikolaeva, S.A.** Effect of ZrO_2 Additive on the Morphology of Lithium Ferrite / S.A. Nikolaeva, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov // International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. – 2019. – P. 28–31. Art. no. 8823452.

7. **Nikolaeva, S.A.** The influence of reagents ball milling on the lithium ferrite formation / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov S.A. Nikolaeva I.V. Plotnikova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. –V.138. – P.2005–2013.

8. **Nikolaeva, S.A.** Electrical and magnetic properties of ZrO_2 -doped lithium-titanium-zinc ferrite ceramics / E.N. Lysenko, S.A. Nikolaeva, A.P. Surzhikov, S.A. Ghyngazov, I.V. Plotnikova, V.A. Zhuravlev, E.V. Zhuravleva // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – P. 20148 – 20154.

9. **Nikolaeva, S.A.** Kinetic analysis of lithium–titanium ferrite formation from mechanically milled reagents / E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov, S.A. Nikolaeva // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V.239. Art. no. 122055.

10. **Nikolaeva, S.A.** Investigation of electrical properties homogeneity of Li-Ti-Zn ferrite ceramics / E.V. Nikolaev, A.L. Astafyev, S.A. Nikolaeva, E.N. Lysenko, A.K. Zeinidenov // Eurasian Physical Technical Journal. –2020. – V.17. – P. 5–12.

11. **Николаева, С.А.** Формирование микроструктуры литий-титанового феррита при синтезе в пучке электронов 2.4 МэВ / А.П. Суржиков, Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко, С.А. Николаева, Д.Ж. Карабекова, С.А. Гынгазов // Известия вузов. Физика. – 2020. – т.63. – №5. – С.64 – 66.