

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

На правах рукописи

Николаева Светлана Андреевна

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

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Лысенко Елена Николаевна

Томск – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Анализ научной литературы по ферритам.....	13
1.1 Кристаллическая структура феррошпинелей.....	13
1.2 Магнитные свойства	16
1.3 Электрические свойства	19
1.4 Электрофизические свойства литиевых ферритов и их применение	22
1.5 Влияние микрокомпонентов на свойства ферритов	24
1.6 Керамический способ получения ферритов	26
1.7 Постановка задачи исследования	28
ГЛАВА 2. Характеристики исходных материалов, методы исследования и методология работы	31
2.1 Характеристики исходных материалов.....	31
2.1.1 Экспериментальные образцы на основе литиевых ферритов	31
2.1.2 Порошки диоксида циркония, полученные плазмохимическим и золь-гель методами.....	35
2.2 Методы исследования.....	38
2.2.1 Методика спекания образцов в дилатометре	41
2.2.2 Микроструктурный анализ.....	41
2.2.3 Измерение твёрдости образцов методом Виккерса	42
2.2.4 Методика измерения электрической проводимости	43
2.2.5 Методика измерения магнитных характеристик	45
2.2.6 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	47
2.3 Методология проведения исследований.....	54
Выводы по главе 2.....	56
ГЛАВА 3. Получение Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов, модифицированных ZrO ₂ и исследование их микроструктурных свойств	57
3.1 Получение ферритовых порошков	58

3.1.1 Исследование процессов твердофазного взаимодействия в порошках $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO--MnO}_2$ методом термогравиметрии	58
3.1.2 Рентгенофазовый анализ ферритовых порошков	66
3.2 Дилатометрические исследования процессов спекания литиевых и литий-титан-цинк-марганцевых ферритов.....	69
3.2.1 Спекание ферритовой керамики из механически измельченных порошков .	69
3.2.2 Спекание ферритовой керамики с добавкой ZrO_2	73
3.3 Кинетический анализ процессов спекания ферритовой керамики	78
3.3.1 Кинетический анализ процессов спекания литий-титан-цинк-марганцевых ферритов.....	78
3.3.2 Кинетический анализ процессов спекания литий-титан-цинк-марганцевых ферритов с добавкой ZrO_2	83
3.4 Исследование микроструктурных свойств ферритовой керамики с добавкой ZrO_2	86
3.4.1 Рентгенофазовый анализ ферритовой керамики.....	86
3.4.2 Исследование микроструктуры ферритовой керамики сканирующей электронной микроскопией.....	91
Выводы по главе 3	98
ГЛАВА 4. Исследование электромагнитных и механических свойств литийсодержащих ферритов с добавкой ZrO_2	
4.1 Микротвердость ферритовой керамики.....	101
4.2 Объемная электрическая проводимость литиевой ферритовой керамики с различным содержанием плазмохимического ZrO_2	103
4.3 Объемная электрическая проводимость Li-Ti-Zn-Mn ферритов с различным содержанием плазмохимического ZrO_2	109
4.4 Объемная электрическая проводимость Li-Ti-Zn-Mn ферритов с различным содержанием золь-гель ZrO_2	114
4.5 Магнитные характеристики ферритовой керамики.....	119
4.5.1 Удельная намагниченность насыщения ферритов	119
4.5.2 Термомагнитометрический анализ ферритов	120

4.5.3 Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости Li-Ti-Zn-Mn ферритов.....	124
4.5.4 Спектры магнитной и диэлектрической проницаемости Li-Ti-Zn-Mn ферритов.....	127
4.6 Разработка технологических схем получения образцов ферритовой керамики с добавкой ZrO ₂	131
Выводы по главе 4.....	138
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	144
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147
Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационного исследования в учебной и научной деятельности НИ ТПУ	162
Приложение 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Расчет энергии активации ферритов двухзондовым методом с определением сопутствующих характеристик».....	163

ВВЕДЕНИЕ

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 исследовании 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, изготовлял 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 РНФ № 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.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ФЕРРИТАМ

1.1 Кристаллическая структура феррошпинелей

Ферриты представляют собой магнитные полупроводники со структурой ионных кристаллов, которые основываются на соединении трехвалентного оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов [1]. Область использования ферритов определяется его типом структуры. Наиболее распространенными структурами являются феррошпинели, феррогранаты, гексаферриты и ферриты с орторомбической структурой.

Кристаллическое строение феррошпинели в своих работах описали Брегг, Вервей и Хельман, Барт и Позняк [2]. Структура типа шпинели характерна для многих широко применяющихся ферритов. Шпинель имеет пространственную группу $Fd\bar{3}m$ (Q^7_h) с параметром кристаллической решетки $a = (8.0\text{--}8.5) \text{ \AA}$. Данную структуру можно рассмотреть с позиции теории плотнейших упаковок. Анионы кислорода O^{2-} образуют плотную гранецентрированную кубическую упаковку, в промежутках между ионами кислорода определенным образом расположены катионы металлов Me^{2+} , Fe^{3+} .

Для простых феррошпинелей ионы Me^{2+} представлены в виде одного из ионов металла Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} или комбинации этих ионов. Так же к простым феррошпинелям относятся соединения, в которых Me содержит комбинацию ионов, средняя валентность которых равна двум. Элементарная ячейка шпинели содержит восемь формульных единиц MeFe_2O_4 , при этом ионы кислорода образуют 32 октаэдрических и 64 тетраэдрических положения. Из общего числа этих 96 положений катионами заняты только 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических [1, 3].

Феррошпинели делятся на два вида в зависимости от распределения катионов в ячейке (нормальная и обращенная шпинель). В структуре нормальной шпинели все ионы Me^{2+} расположены в тетраэдрических положениях (A-положения), а ионы Fe^{3+} - в октаэдрических. В структуре обращенной шпинели одна половина ионов Fe^{3+} располагается в тетраэдрических положениях,

а вторая половина этих ионов, а также ионы Me^{2+} расположены в октаэдрических положениях (В–положения).

На расположение ионов по А– и В–положениям решетки феррошпинели влияет множество различных факторов [4-6], например:

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

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

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

Известно, что незамещенный литиевый феррит с формулой $LiFe_5O_8$ имеет структуру обращенной шпинели [7-8]. При этом катионное распределение между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками ионов Fe^{3+} и Li^+ в феррите имеет вид $Fe^{3+}[Li_{0.5}^+Fe_{1.5}^{3+}]O_4^{2-}$, где в квадратных скобках приводятся ионы в октаэдрических положениях.

При температурах меньших $750^\circ C$ октаэдрическая подрешетка литиевого феррита характеризуется атомным упорядочением, при котором три иона Fe^{3+} и

один ион Li^+ закономерно располагаются вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$ (фаза $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$).

При температурах выше $750\text{ }^\circ\text{C}$ литиевый феррит характеризуется разупорядоченной структурой с преобладанием фазы $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$, в которой ионы Fe^{3+} и Li^+ случайным образом распределены в октаэдрических междуузлиях [9-11]. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в литиевом феррите при повышении температуры свыше $750\text{ }^\circ\text{C}$ связан с повышенной подвижностью катионов, в особенности Li^+ , в междуузлиях вследствие ускорения диффузионных процессов и увеличения расстояния между узлами кристаллической структуры, что приводит к созданию беспорядка в кристаллической структуре. Дальнейшее переупорядочение ионов при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ может быть связано с необратимой потерей (улетучиванием) лития и кислорода.

Основные свойства феррита LiFe_5O_8 могут быть изменены путем введения в кристаллическую решетку других катионов, например, Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и т.д. [12-19].

В таблице 1.1 приведены характеристики литиевого и замещенных литиевых ферритов, полученных с помощью стандартной керамической технологии. Параметр решетки литий-замещенных ферритов, как правило, изменяется вследствие различных значений ионных радиусов вводимых катионов. Намагниченность насыщения (σ_s) варьируется в пределах $(25\text{--}76)\text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ в зависимости от состава ферритов. Температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации замещающего компонента.

Таким образом, кристаллохимия феррошпинелей (валентность катионов, симметрия их окружения и характер химической связи) определяют электрические, магнитные и ряд других свойств ферритов [20-21].

Таблица 1.1 – Структурные и магнитные характеристики литийсодержащих ферритов, полученные по керамической технологии

Ферриты	a , Å	σ_s , Гс·см ³ /Г	μ_0	T_C , °С	Источник
$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	8.33	63–68	30	627–680	[1,2,12]
$\text{Li}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	8.40	77	–	447	[13]
$\text{Li}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$	8.3817	25	100	355	[14]
$\text{Li}_{0.49}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{2.49}\text{O}_4$	8.3176	30			[15]
$\text{Li}_{0.49}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{2.47}\text{O}_4$	8.3308	76			
$\text{Li}_{0.49}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$	8.3344	49	–	–	
$\text{Li}_{0.49}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$	8.3371	73			
$\text{Li}_{0.725}\text{Fe}_{1.625}\text{Ti}_{0.55}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$			25	350	[16, 17]
$\text{Li}_{0.675}\text{Fe}_{1.575}\text{Ti}_{0.55}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$	–	–	–	300	
$\text{Li}_{0.625}\text{Fe}_{1.525}\text{Ti}_{0.55}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$			–	220	
$\text{Li}_{0.575}\text{Fe}_{1.475}\text{Ti}_{0.55}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_4$			160	165	
$\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	–	51 70	–	–	[18]
$\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4\text{–Bi}_2\text{O}_3$	8.347	55.9	64.4		[19]
$\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4\text{–Bi}_2\text{O}_3$	8.357	52.6	105.5	–	
$\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4\text{–Bi}_2\text{O}_3$	8.34	40.9	45.5		

1.2 Магнитные свойства

Между кристаллической структурой и магнитными свойствами ферритов существует тесная связь. Магнитные свойства ферритов со структурой шпинели определяются обменными взаимодействиями между спиновыми магнитными моментами соседних катионов с незаполненными $3d$ – уровнями. Прямое обменное взаимодействие между катионами очень слабое или отсутствует, так как магнитоактивные катионы находятся далеко друг от друга из-за разделения ионами кислорода, таким образом, их электронные оболочки практически не перекрываются. Спонтанная намагниченность ферритов-шпинелей согласно теории Нееля [22] происходит за счет косвенного отрицательного обменного взаимодействия между катионами, располагающимися в различных подрешетках,

а результирующий магнитный момент определяется разницей между магнитными моментами октаэдрической и тетраэдрической подрешеток [23-26].

Одной из важных магнитных характеристик ферритов является намагниченность насыщения – M_s (в Гс) или удельная намагниченность насыщения σ_s (в Гс·см³/г). Данная характеристика показывает, при каком значении намагниченность феррита перестает расти независимо от увеличения прикладываемого внешнего магнитного поля и тем самым определяет рабочий частотный диапазон материала. Намагниченность ферритов можно корректировать путем введения в их кристаллическую решетку магнитных или диамагнитных ионов со спиновым магнитным моментом, отличным от иона Fe³⁺. Для уменьшения намагниченности насыщения вводятся ионы, стремящиеся занять тетраэдрические положения, такие как: Ti⁴⁺, Sb⁵⁺, Al³⁺ [27]. Для увеличения намагниченности вводятся ионы, стремящиеся занять октаэдрические положения: Ga³⁺, In³⁺, Ge⁴⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ [28].

При наложении внешнего магнитного поля процесс намагничивания ферритов связан с поворотом всех векторов намагниченности в направлении магнитного поля. В ферритах с поликристаллической структурой каждое зерно, характеризующееся различным направлением намагниченности, представляет собой монокристалл, разделенный немагнитной прослойкой - границей зерна. В результате на границах зерен возникают магнитные полюсы, которые препятствуют смещению доменных границ. Доменные границы могут удерживаться также возле пор или включений. В этом случае начальная магнитная проницаемость будет обусловлена главным образом намагничиванием за счет вращения векторов и может быть выражена следующим выражением [29]:

$$\mu_0 - 1 = \frac{2\pi M_s^2}{|K_1|} \quad (1.1)$$

где K_1 – константа кристаллографической магнитной анизотропии.

Еще одной из важных характеристик феррита является точка Кюри (T_K), данный параметр определяет рабочий температурный диапазон материала. Под точкой Кюри подразумевается температура перехода феррита из

ферромагнитного состояния в парамагнитное. Данная характеристика оказывает влияние не только на магнитное состояние феррита, также могут меняться коэффициент линейного расширения, электрическое сопротивление, теплоемкость и другие характеристики феррита. Температура Кюри определяется химическим составом феррита и малочувствительна к его структуре. Известно, что незамещенный литиевый феррит имеет высокую температуру Кюри, значение которой лежит в пределах (627–680) °С (таблица 1.1). При замещении ионами цинка или титана в литиевом феррите температура Кюри падает [30].

Магнитная проницаемость феррита в переменном электромагнитном поле является комплексной величиной:

$$\mu = \mu' + i\mu'' \quad (1.2)$$

Вещественная и мнимая части проницаемости имеют различный характер зависимости от частоты переменного поля. Такие зависимости называются магнитными спектрами. Магнитный спектр феррита приведен на рисунке 1.1.

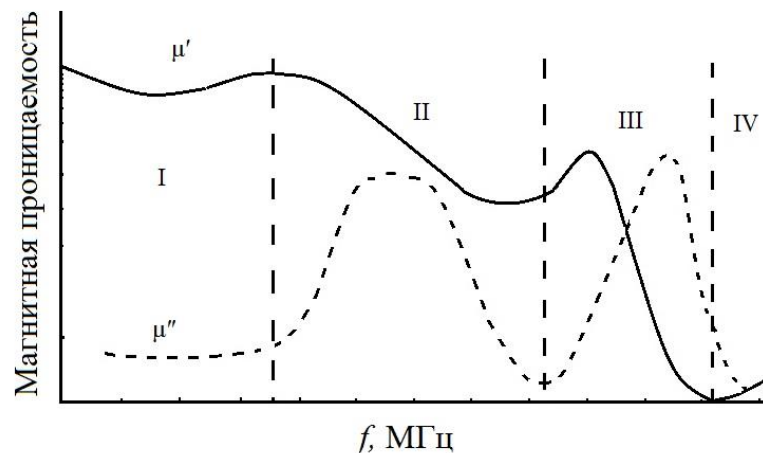


Рисунок 1.1 – Магнитный спектр феррита [31]

Различают 4 основных участка на магнитных спектрах.

I Первый участок стабильности вещественной магнитной проницаемости и малых магнитных потерь. Данный участок характеризуется меньшей скоростью перемещения доменных границ материала под действием поля предельно возможного для данного материала. При этом вещественная часть

проницаемости слабо зависит от частоты, а общие магнитные потери сравнительно малы. В ферритах участок стабильности μ' может быть большим (до 10^9 ГГц), что делает их весьма ценным материалом для радиокомпонентов ВЧ аппаратуры.

II Второй участок – область резонанса доменных границ (РДГ), характеризуется сильной частотной зависимостью μ' (дисперсии) и резким возрастанием μ .

III Третий участок называется областью естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР). Ему характерны высокочастотные потери, связанные с прецессией намагниченности в собственном внутреннем поле магнитного материала.

IV Условие работы материала в СВЧ-диапазоне с малыми остаточными потерями определяет следующая, четвертая, область магнитного спектра.

Магнитные свойства ферритов со структурой типа шпинели зависят от химического состава и характера распределения катионов по подрешеткам, а также от микроструктуры ферритов. Поэтому, при изготовлении ферритов следует подбирать условия для максимально равновесного распределения катионов и стараться избегать загрязнения материала примесями [31].

1.3 Электрические свойства

Ферриты обладают полупроводниковыми свойствами. Их объемное удельное электрическое сопротивление уменьшается с повышением температуры. Ферриты в зависимости от химического состава могут обладать сопротивлением от нескольких Ом·см до нескольких сотен ГОм·см.

Описание электропроводности ферритов усложняется за счет их сложной кристаллохимической структуры. Также необходимо учитывать влияние неоднородности поликристаллического материала на характер электропереноса, который может быть как ионным так и электронным. Несмотря на ионный характер химической связи, в ферритах преобладает электронная проводимость,

которая может быть реализована с помощью перескокового или зонного механизмов [32].

Перескоковый («прыжковый») механизм проводимости Вервея, или в качестве равноправного названия может быть применен термин «обмен валентностями», объясняет электрическую проводимость ферритов процессом перескока электронов от иона к иону. Валентность ионов при этом изменяется в соответствии с общей схемой [33]:



Если в феррите в эквивалентных кристаллографических узлах решетки расположены одноименные ионы с валентностями, отличающимися на единицу ($\text{Me}_1 = \text{Me}_2; g = r + 1$), то оба иона обмениваются своими валентностями. Соответствующие валентные состояния мигрируют по кристаллу и, при достаточно большой концентрации ионов с переменной валентностью, электропроводность имеет высокое значение и характеризуется низкой энергией активации. Таким образом, электропроводность ферритов в большей степени зависит от содержания в них разновалентных ионов (ионы марганца, ионы железа, никеля и др.).

Температурная зависимость удельной электропроводности ферритов может быть описана экспоненциальным соотношением вида [34]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.3)$$

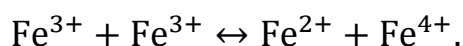
где k – постоянная Больцмана; σ_0 – коэффициент, слабо зависящий от температуры; E_a – энергия активации процесса электропроводности; T – абсолютная температура.

Таким образом, исследуя электрические свойства ферритов со структурой типа шпинели необходимо учитывать содержание разновалентных ионов, а также микроструктуру феррита и условия его изготовления. Так, например, увеличение температуры спекания и скорости охлаждения увеличивают в ферритах содержание ионов Fe^{2+} , что приводит к снижению удельного электрического сопротивления (ρ).

Наряду с «прыжковой» моделью, описанной выше, существует зонный механизм электропроводности. В основе зонной модели лежит связь величины энергии активации (E_a) с шириной запрещенной зоны или расположением донорного или акцепторного уровня в запрещенной зоне [32].

Стехиометрические оксидные соединения, содержащие в эквивалентных положениях решетки лишь одноименные ионы с постоянной валентностью, обладают собственной проводимостью (ZnFe_2O_4 , NiO , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Примесную проводимость обнаруживают ферриты и оксиды, у которых в эквивалентных кристаллографических положениях находятся разновалентные ионы одного и того же элемента.

Если в соединении, обладающей только собственной проводимостью, перенос электрического заряда происходит за счет обмена валентностями, то сначала должно возникнуть возбужденное состояние, в котором хотя бы один из ионов меняет свою валентность. Так, возбужденное состояние может возникнуть в результате следующей реакции:



Образованию одного отрицательного (электрон) и одного положительного (дырка) носителя соответствует образованию возбужденной пары ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{4+}$). Число носителей определяется на основе статистики Ферми-Дирака:

$$p = n = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.4)$$

где N_0 число ионов в 1 см^3 , E_g энергия образования возбужденной ионной пары, равная приблизительно разности соответствующих потенциалов ионизации.

Электропроводность ферритов согласно зонной теории определяется не только числом, но и подвижностью носителей заряда. Результирующая проводимость в таком случае определяется уравнением:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.5)$$

где e – заряд электрона; n и p – концентрация электронов и дырок; μ_p – подвижность дырок, μ_n – подвижность электронов.

Оценка величины E_g для чистых оксидов показывает, что собственная проводимость в ферритах практически не может наблюдаться. Конвертация собственных носителей ничтожно мала по сравнению с концентрацией примесных носителей при любой практически допустимой степени чистоты оксидов, так что измеренная электропроводность в большинстве случаев соответствует примесной проводимости [35].

В рамках зонной теории электропроводности вдоль различных кристаллографических осей потенциалы ионов и волновые функции электронов различаются, что приводит к различию по осям ширины энергетических зон и меняет эффективную массу носителей заряда по осям, а, следовательно, и их подвижность [36].

Рассмотрим примесную проводимость. Если, например, в феррит цинка ($ZnFe_2O_4$) часть ионов Fe^{3+} заменить ионами с более высокой валентностью (Ti^{4+} или Sn^{4+}), то согласно условию электронейтральности будет иметь место следующий процесс: $Fe^{3+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$

Варьируя количество добавляемого титана можно определённым образом регулировать содержание ионов Fe^{2+} . Примесная проводимость в рассмотренном случае является проводимостью электронного типа, поскольку носителями являются локализованные на ионах Fe^{2+} электроны, которые компенсируют большой заряд 4-х валентных катионов. По аналогии с рассмотренным примером, в случае NiO некоторой части ионов Ni^{2+} на ионы Li^+ образуются пары $Li^+ + Ni^{3+}$, которые играют роль акцепторных уровней. Проводимость в таком случае будет дырочной.

1.4 Электрофизические свойства литиевых ферритов и их применение

Среди множества магнитных материалов, применяемых в технике, особое место занимают ферриты литиевой группы со шпинельной структурой благодаря их низкой стоимости и хорошим электромагнитным характеристикам. Такие ферриты являются перспективным материалом для производства современных радиотехнических, электронных и вычислительных устройств.

В таблицах 1.2 и 1.3 приведены основные характеристики некоторых ферритов литиевой группы, промышленно выпускаемых ОАО «НИИ Феррит-Домен» [37], а также другими зарубежными производителями. В зависимости от марки ферритов их свойства сильно отличаются.

Таблица 1.2 – Магнитные характеристики литиевых ферритов, выпускаемых ОАО «Феррит-Домен» [38]

Марка феррита	$4\pi M_s$, Гс	T_K , °C	H_c , Э
1СЧ11	4750	450	1.1
1СЧ12	4500	520	1.1
1СЧ13	4000	570	1.4
3СЧ34	3400	580	2.4
2СЧ10	3150	560	1.5
3СЧ23	2250	430	1.1
3СЧ26	2100	430	1.2
3СЧ19	2000	440	1.3
3СЧ18	1870	300	≤1.4
4СЧ14Б	1550	390	1.1

Таблица 1.3 – Магнитные и диэлектрические характеристики литиевых ферритов, выпускаемых различными производителями [37]

Марка феррита	Производитель	$4\pi M_s$, Гс	$\varepsilon \pm 5\%$ на 9.4 ГГц	$\tan\delta \cdot 10^{-4}$	T_K , °C	B_r , Гс
24	КБ-1	2275	16.5	4	350	1675
LF-3700	Magnetic group	3700	16.0	10	560	-
ТТ2-111	Trans-Tech	4000	12.3	25	-	1800
1СЧ-11	КБ-1	4750	14.5	6	450	3250
1СЧ25	Феррит-Домен	4750	14.7	3	450	≥3000
NF-5000	Magnetic group	5000	13.0	15	350	-
A50	Temex Ceramics	5000	15.3	5	450	3300

Ферриты литиевой системы отличаются широким спектром значений намагниченности (600–5000) Гс, высокими значениями температуры Кюри (до

640 °С). Для таких ферритов характерна повышенная термостабильность в рабочем интервале температур (–60...+85 °С), а также малые магнитные потери (по сравнению с никелевой шпинелью) [39].

Среди литий-замещенных ферритов популярны соединения, в которых ионы Fe^{3+} замещены ионами цинка или титана. Такие ферриты характеризуются низкими значениями диэлектрических потерь и высокой температурной стабильностью, что объясняет спрос на их использование в микроволновой технике [40-45]. Нужно отметить, что многокомпонентный литий-титан-цинк-марганцевый (Li-Ti-Zn-Mn) феррит нашел широкое применение в качестве дискретных фазовращателей для радиолокационных станций [46-49].

Благодаря высокой проводимости по литию некоторых форм литийсодержащих ферритов позволяет их широко использовать как катодный материал для литий-ионных батарей [50-51]. А также замещенные литиевые ферриты, вследствие воспроизводимости их электрических свойств, вызвали особый интерес в области изготовления газовых сенсоров [52].

1.5 Влияние микрокомпонентов на свойства ферритов

Общеизвестно, что в целях улучшения свойств к ферритам вводят добавки или микрокомпоненты [33], способствующие улучшению необходимых характеристик. Они оказывают существенное влияние на характер происходящих твердофазных реакций в феррите, процесс спекания и рекристаллизации.

Большинство микрокомпонентов в малом количестве вводятся на этапе синтеза ферритов. При этом они встраиваются в кристаллическую решетку, замещая ионы на тетраэдрических или октаэдрических уровнях, и тем самым влияют на электромагнитные свойства ферритов.

Из другой категории микрокомпонентов можно выделить несколько типов вводимых добавок: одни образуют жидкую фазу во время спекания, тем самым влияя на микроструктуру феррита; другие располагаются на границах зерен как вторая фаза, которая проявляет очень высокое удельное сопротивление [33]. Такие добавки оказывают влияние на микроструктуру (размер зерна, состояние

границ, пористость и т.д.) которая, в конечном счете, определяют уровень свойств ферритовых материалов. Известно, что некоторые микроструктурные характеристики могут влиять на ряд физических параметров, таких как электросопротивление и магнитная проницаемость. Так, например, начальная магнитная проницаемость практически линейно зависит от размера зерна [53]. С точки зрения влияния микроструктуры на начальную магнитную проницаемость представляет интерес теория размеров доменных стенок, сформулированная в работах Глобю [54]. В работе говорится, что процесс движения доменной стенки определяется средним размером зерна. С ростом размера зерна улучшаются условия для движения доменной стенки, что приводит к росту начальной магнитной проницаемости. Также для ферритов с ростом плотности и среднего размера зерен наблюдается увеличение начальной магнитной проницаемости [55]. Таким образом, управляя структурными характеристиками мы можем управлять и физическими параметрами.

Для литийсодержащих ферритов в технологическом процессе их спекания в качестве добавки часто используют Bi_2O_3 и V_2O_5 . Известно, что данные добавки относятся к легкоплавким, поэтому такой вид микрокомпонентов формирует прослойки жидкой фазы на поверхности частиц и активизирует процессы массопереноса при спекании, тем самым повышая плотность спеченных изделий при более низких температурах и меньшем времени спекания [33]. Так, например, добавка Bi_2O_3 плавится при температуре 817°C и испаряется при температуре 1150°C на воздухе [56]. Поэтому, введение Bi_2O_3 заметно интенсифицирует усадку литиевого феррита при спекании.

Вопрос о влиянии добавки диоксида циркония на свойства феррита недостаточно изучен и поэтому вызывает определенный интерес. Существует ограниченное количество статей по этому направлению. В таблице 1.4 приведены основные результаты работ, в которых диоксид циркония был добавлен к синтезированному ферритовому порошку на этапе спекания.

Анализ данных литературного обзора показал, что добавка диоксида циркония может воздействовать на свойства ферритов, в том числе повышать

плотность готовой ферритовой керамики и улучшать некоторые магнитные и электрические характеристики. Однако данных о влиянии вводимого микрокомпонента диоксида циркония на свойства простых литиевых и литий-титан-цинк-марганцевых ферритов в литературе не обнаружено.

Таблица 1.4 – Литературные данные по влиянию добавки диоксида циркония на свойства ферритов

Феррит	Содержание ZrO ₂ , вес. %	μ_0	H_V	σ , Ом·м	T_K , К	Литература
NiCuZn	0	356.9	733.6	-	-	[53]
	1.5	574.9	780.3	-	-	
	5.0	588.4	786.3	-	-	
NiZn	0	112	-	-	-	[57]
	1.0	105	-	-	-	
MnZn	0	2200	-	-	-	[58]
	0.02	2322	-	-	-	
NiZn	0	300	-	-	283	[59]
	0.3	600	-	-	278	
MnZn	0	3400	-	3.85	-	[60]
	0.04	3800	-	8.90	-	
NiZn	0	2000	-	1600	429	[61]
	0.1	1000	-	1660	433	

1.6 Керамический способ получения ферритов

Наиболее распространенным методом изготовления ферритов, включая ферриты литиевой группы, является традиционная керамическая технология, при которой ферриты нужного состава получают в ходе проведения реакции синтеза между оксидами и/или карбонатами с дальнейшим высокотемпературным спеканием с целью получения плотных образцов ферритовой керамики [1, 62]. Технологическая схема получения ферритов по керамической технологии представлена на рисунке 1.2 [1].

На первом этапе проводится предварительный синтез ферритов, как было сказано выше, путем твердофазного взаимодействия между исходными компонентами. Температура синтеза, как правило, составляет (0.5–0.7) от температуры плавления [1, 2]. Для ферритов литиевой группы она варьируется в пределах (800–1000) °С. Для однородного перемешивания исходных компонентов перед проведением синтеза используется механическое измельчение и перемешивание порошков в шаровых мельницах с последующим прессованием образцов в виде брикетов. Синтез ферритов проводится обычно в воздушной или кислородной среде.



Рисунок 1.2 – Технологическая схема получения ферритов

После синтеза проводится измельчение брикетированных образцов, введение пластификаторов и прессование образцов необходимой формы и размера. Дальнейший этап включает высокотемпературное спекание, при котором

формируется структура ферритовой керамики, играющая важную роль в формировании электромагнитных и механических свойств. Температура спекания литиевых ферритов варьируется в пределах (1000–1100)°С [63]. Однако, уже при данных температурах может происходить потеря лития из образцов, тем самым нарушая стехиометрический состав ферритовой композиции. Поэтому, как было уже описано выше, для уменьшения температуры спекания литиевых ферритов в синтезированный порошок добавляют Bi_2O_3 в количестве (1–2) вес.%, что приводит к интенсификации спекания и получению плотной ферритовой керамики [64-66].

Учитывая преимущества керамической технологии, в литературных источниках часто встречаются результаты исследований получения с помощью данного метода различных ферритов, включая литиевые и литий-замещенные ферриты [15, 67, 68].

1.7 Постановка задачи исследования

Существует развитый рынок зарубежных и отечественных производителей СВЧ ферритов и изделий из них. В мире насчитывается более 15 фирм, производящих микроволновые ферриты. В России производством ферритов занимаются НИИ “Домен” и ОАО “Завод Магнетон”. Несмотря на наличие производства ферритов до сих пор остаются проблемы, связанные с получением ферритовых материалов с уникальными свойствами. Поэтому вопросами изучения электрофизических и магнитных свойств ферритовых материалов занимается большой круг ученых, научно-исследовательских центров и лабораторий. Так, научная группа под руководством Смирнова С.В. из Томского Университета Систем Управления и Радиоэлектроники занимается исследованием свойств Mn-Zn и Ni-Zn ферритов [69-71]. Большой объем работ, посвященный электронно-лучевому спеканию ферритовой керамики, выполнен учеными лаборатории пучково-плазменной модификации диэлектриков. В публикациях Климова А. и др. [72-74] приведена часть исследований по электронно-лучевому спеканию Mn-Zn ферритов и $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ керамики. В работах научной группы под

руководством Костишина В.Г. из Технологического университета «МИСиС» [75-78] были проведены обширные исследования никель-цинковых, марганец-цинковых, магний-цинковых ферритов со шпинельной структурой, а также ферритов с гексагональной структурой. Немаловажное значение в области получения и исследования магнитных свойств гексаферритов внесла научная группа Суслева В.И. и Журавлева В.А. из Томского государственного университета [79-81].

На сегодняшний день ферриты литиевой группы нашли широкое применение благодаря низкой стоимости и наличия у них необходимых электромагнитных свойств. Высокие значения намагниченности (600–5000) Гс и температуры Кюри (300–630) °С, малые значения коэрцитивной силы (≤ 2.4 Э), низкие магнитные и диэлектрические потери делают привлекательным использование данного класса ферритов в устройствах с магнитной памятью, в различных устройствах современной СВЧ техники. Литий-титан-цинк-марганцевый феррит сложного состава, характеризующийся высоким коэффициентом прямоугольности петли гистерезиса, широко используется в качестве дискретных быстродействующих фазовращателей, циркуляторов, элементов в специальной радиоэлектронной аппаратуре. Эффективная и надежная работа таких устройств определяет повышенные требования к качеству используемого материала для их изготовления.

На сегодняшний день имеется острая необходимость в магнитных материалах узкоспециального назначения, обладающих определенным сочетанием электрофизических и магнитных свойств. Это обстоятельство привело к необходимости улучшения свойств материалов для изготовления микроволновых устройств. Так, например, для получения и улучшения необходимых характеристик в литиевые и литий-замещенные ферриты вводятся различные добавки.

Анализ данных литературного обзора показал, что добавка диоксида циркония может воздействовать на свойства ферритов, в том числе повышать плотность готовой ферритовой керамики и улучшать некоторые магнитные и

электрические характеристики. Однако данных о влиянии диоксида циркония на литиевые ферриты практически не обнаружено. В связи с этим исследования в области получения литиевых ферритов, модифицированных ZrO_2 , вызывают определенный интерес. При этом необходимо учитывать не только количественное содержание добавки, но и её химическое происхождение. Как показано в работах [82] диоксид циркония, полученный плазмохимическим и золь-гель способом, отличается морфологическим и фазовым составом, что дает возможность предполагать о различном воздействии полученных разными способами ZrO_2 на свойства изготавливаемых ферритов.

В этой связи, основной целью данной работы являлась разработка и исследование свойств литийсодержащих ферритовых материалов, модифицированных микрокомпонентом ZrO_2 , который был получен двумя способами - плазмохимическим и золь-гель методами. Решались задачи, включающие: 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; 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.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристики исходных материалов

2.1.1 Экспериментальные образцы на основе литиевых ферритов

В данной работе рассматривается 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 [83, 84]. Данный метод основан на твердофазном взаимодействии исходных оксидов (Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MnO) при высокотемпературном нагреве. Технологическая схема изготовления образцов состоит из следующих этапов.

1. Расчет состава шихты.
2. Подготовка порошковых реагентов (сушка, взвешивание в соответствии с химической формулой феррита).
3. Перемешивание реагентов (мокрым или сухим способом).
4. Прессование образцов.
5. Предварительный обжиг (синтез) шихты.
6. Введение добавок, перемешивание ферритизованной шихты.
7. Формование заготовок.
8. Окончательный обжиг (спекание) образцов.

При изготовлении ферритов по керамической технологии основной задачей является подбор оптимальной температуры и времени спекания. Для ферритов с разным химическим составом режим спекания подбирается индивидуально. На рисунке 2.1 и 2.2 приведены используемые в работе технологические схемы получения исследуемых образцов с добавкой диоксида циркония разного химического происхождения.

Образцы Li феррита были изготовлены согласно схеме, приведенной на рисунке 2.1. Исходные порошки (Li_2CO_3 , Fe_2O_3) просушивали в сушильном шкафу 2 часа при температуре 200°C , затем смешивали в соответствии с

химической формулой изготавливаемого феррита. Перемешивание порошков осуществлялось в планетарной мельнице в течение 20 минут. Получившуюся смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ прессовали в таблетки для проведения предварительного обжига.

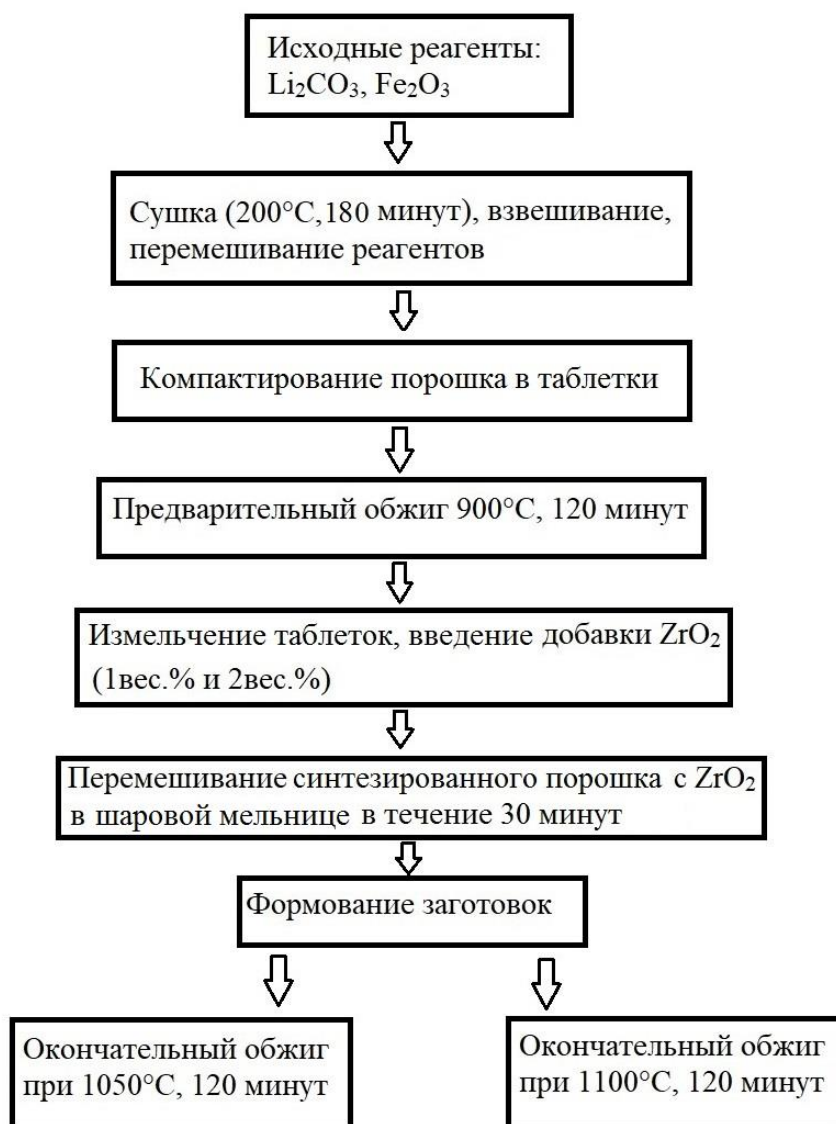


Рисунок 2.1 – Технологическая схема получения Li феррита с добавкой ZrO_2

Предварительный обжиг литиевого феррита проводился при температуре 900°C в течение 120 минут в стандартной лабораторной печи. Скорость нагрева и охлаждения составляет $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Далее к синтезированному порошку был добавлен порошок диоксида циркония, полученный плазмохимическим способом в количестве 1 и 2 вес.%. Для более равномерного распределения диоксида

циркония в объеме порошка перемешивание осуществлялось в планетарной мельнице при небольших оборотах в течение 30 минут. Полученные порошки прессовали в форме таблеток по 1 грамму холодным односторонним прессованием на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа в течение трех минут. Спрессованные таблетки делили на две партии и спекали при разных режимах. Для первой и второй партии образцов температура спекания составила 1050°C и 1100°C соответственно. Скорость нагрева и охлаждения, равная ~ 10°C/мин, а также время выдержки (спекания), равное 2 часам, были одинаковыми для всех образцов.

Изготовление Li-Ti-Zn-Mn феррита носит схожий характер. Однако данный феррит является многокомпонентным, и, согласно литературным данным [85], для его изготовления требуются длительные времена обжигов и повышенные температуры синтеза и спекания, что может привести к нарушению стехиометрии феррита. Чтобы снизить температуру спекания литиевых ферритов и предотвратить улетучивание лития из феррита к ферритизованной шихте был добавлен Bi_2O_3 в количестве 1 вес.%. Как показал анализ литературных источников оксид висмута улучшает процесс спекания и позволяет получить более плотные образцы ферритовой керамики [86-88]. Добавка диоксида циркония была введена в разном весовом соотношении после предварительного обжига исходных реагентов согласно схеме, приведенной на рисунке 2.2. В данном случае использовался диоксид циркония, полученный как плазмохимическим, так и золь-гель способом. Тщательное перемешивание ZrO_2 с ферритовым порошком осуществлялось в планетарной мельнице при небольших оборотах в течение 30 минут. Для лучшего компактирования в ферритовый порошок был добавлен водный раствор поливинилового спирта в количестве 10%. Спрессованные образцы многокомпонентного литиевого феррита спекали в лабораторной печи 2 часа при температуре 1010 °C.



Рисунок 2.2 – Технологическая схема получения Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2

2.1.2 Порошки диоксида циркония, полученные плазмохимическим и золь-гель методами

Существуют разные способы получения диоксида циркония, самыми популярными являются плазмохимический (ПХ) и золь-гель (ЗГ) способы [89-92].

Плазмохимический метод получения порошка заключается в распылении раствора нитратных и сульфатных солей металлов в плазму высокочастотного разряда. В плазме происходит полное испарение раствора, химические реакции протекают в газовой фазе. Затем на стадии охлаждения происходит образование нанопорошка. К достоинствам данного метода можно отнести высокую производительность и возможность получения сложных оксидных порошков. К недостаткам относится широкое распределение частиц по размерам и наличие крупных конгломератов.

В основе золь-гель метода получения порошков лежит переход от коллоидного раствора к коллоидному осадку. В производстве наноматериалов применяют методы синтеза неорганических порошков из коллоидных растворов на основе оксидов. Технология получения порошка по золь-гель методу довольно проста и не требует особо сложного оборудования. К достоинствам данного метода можно отнести высокую селективность и малый разброс размеров частиц изготавливаемого порошка. Однако золь-гель метод не универсален и для каждого конкретного вещества с заданными свойствами необходимо просчитывать цепь реакций и соблюдать внешние условия.

В настоящей работе использовались порошки ZrO_2 разного химического происхождения. Такие же порошки были исследованы авторами в работах [82, 93-94]. Порошок диоксида циркония, полученный плазмохимическим способом ($ZrO_2(ПХ)$), был изготовлен на Сибирском химическом комбинате. Порошок ZrO_2 , полученный золь-гель методом ($ZrO_2(ЗГ)$) и стабилизированный оксидом иттрия в количестве 3 мол.%, был изготовлен японской фирмой TOSOH.

На рисунке 2.3 представлены микрофотографии порошинок $ZrO_2(ПХ)$ и $ZrO_2(ЗГ)$, приведенные в работе [82]. Порошок $ZrO_2(ПХ)$ (рисунок 2.3а) имеет широкий спектр частиц разных форм и размеров в отличие от порошка $ZrO_2(ЗГ)$

(рисунок 2.3б), где в основном преобладают частицы сферической формы. Также в материалах работы [82] авторами показывается, что порошок $ZrO_2(\text{ПХ})$ характеризуется более высокой степенью агломерации, чем $ZrO_2(\text{ЗГ})$.

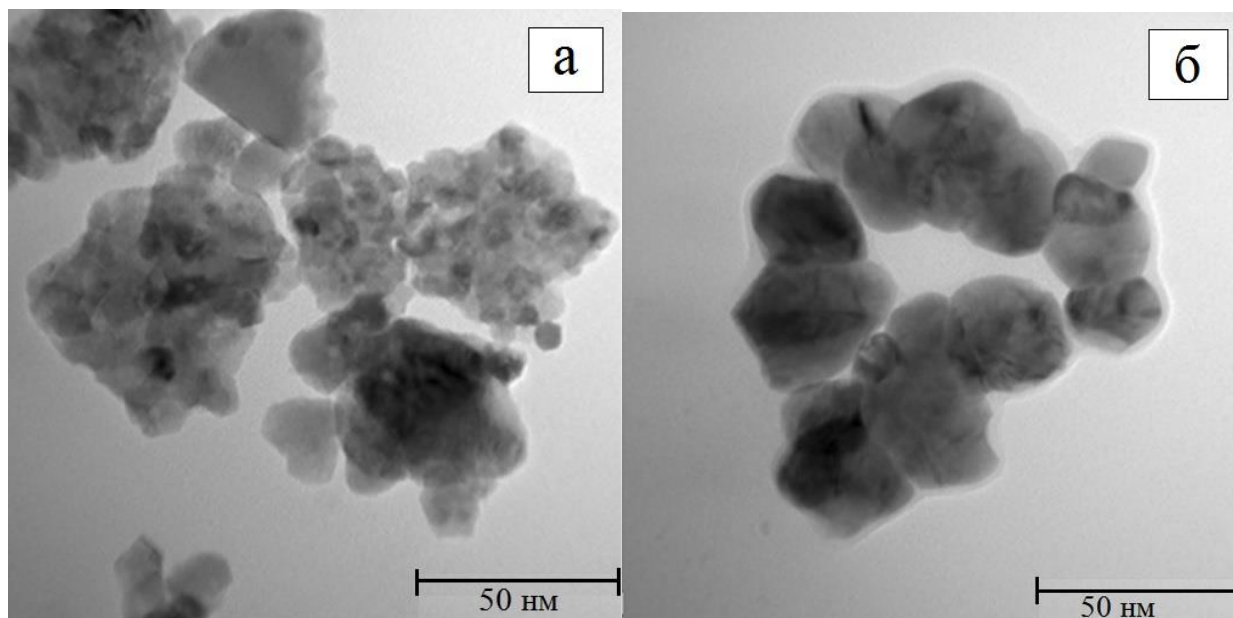
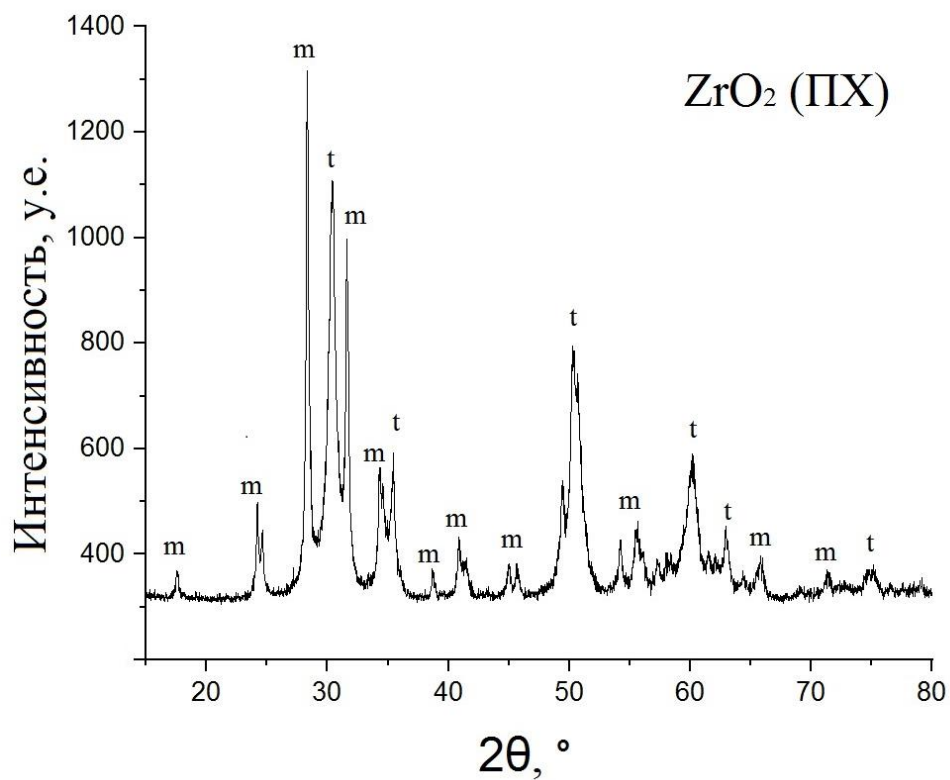
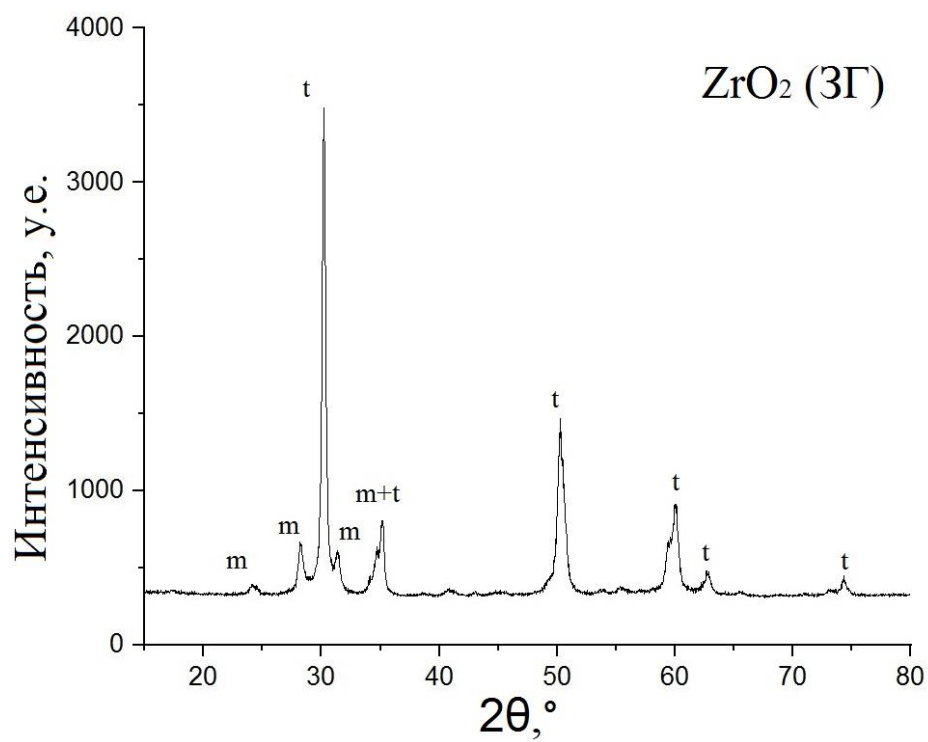


Рисунок 2.3 – Микрофотографии исходных порошков $ZrO_2(\text{ПХ})$ (а) и $ZrO_2(\text{ЗГ})$ (б) [82]

В зависимости от способа получения порошок ZrO_2 отличается фазовым составом, то есть от соотношения моноклинной ($m\text{-}ZrO_2$) и тетрагональной ($t\text{-}ZrO_2$) фаз. В таблице 2.1 приведены данные фазового анализа исследуемых порошков, на рисунках 2.4 и 2.5 представлены их дифрактограммы.

Таблица 2.1 Характеристики порошков $ZrO_2(\text{ПХ})$ и $ZrO_2(\text{ЗГ})$

Порошок	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер зерна, нм	$m\text{-}ZrO_2$, вес. %	$t\text{-}ZrO_2$, вес. %	a , Å
$ZrO_2(\text{ПХ})$	14.1	15	45	55	m : $a=5.1533$, $b=5.2107$, $c=5.3185$. t : $a=b=3.6002$, $c=5.1819$.
$ZrO_2(\text{ЗГ})$	13.1	27	25	75	m : $a=5.1682$, $b=5.2019$, $c=5.3190$. t : $a=b=3.6095$, $c=5.1704$.

Рисунок 2.4 – Дифрактограмма порошка ZrO₂(ПХ)Рисунок 2.5 – Дифрактограмма порошка ZrO₂(ЗГ)

По данным таблицы содержание тетрагональной и моноклинной фаз в порошке ZrO_2 (ПХ) составило 55 и 45 вес.% соответственно. В порошке ZrO_2 (ЗГ) содержание тетрагональной фазы составило 75 вес.%, а содержание моноклинной – 25 вес.%. Из чего следует, что порошок диоксида циркония, полученный плазмохимическим способом, характеризуется большим содержанием моноклинной фазы. Такое отличие может быть связано со способом получения порошка, а также широким распределением частиц по размеру и наличием крупных конгломератов.

Из представленных данных можно сделать вывод, что способ получения порошка диоксида циркония оказывает влияние на его фазовый состав и дисперсность. На основании этого можно предположить, что свойства изготавливаемого феррита также могут меняться в зависимости от способа получения вводимой добавки ZrO_2 .

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика определения фазового состава методом рентгенофазового анализа

Метод рентгенофазового анализа является одним из основных методов определения фазового состава порошковых и твердых образцов. Данный метод основан на явлении дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке образца.

Условием дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является условие Вульфа – Брэгга [95]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

где d_{hkl} - расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи; θ - угол, под которым наблюдается дифракция; n - порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»); λ - длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Параметр элементарной ячейки (a) для кубической решетки рассчитывается из уравнения:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.2)$$

Рентгеновская дифракция возникает в результате воздействия рентгеновского излучения на электроны вокруг атома. При этом электроны начинают колебаться на частоте входящего излучения. Анализ дифракционной картины помогает идентифицировать различные фазы в смеси.

Расшифровка дифрактограмм проводится путем идентификация фаз с использованием порошковой базы международного центра дифракционных данных. Фазовый анализ вещества можно проводить как в случае, когда предварительно известен химический состав и имеются данные о предполагаемом фазовом составе, так и в случае, когда об образце нет никаких сведений.

В настоящей работе для оценки фазового состава исследуемых образцов использовался порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Измерение дифрактограмм проводилось в диапазоне углов: $2\theta=(10-140)^\circ$ со скоростью сканирования $0.02^\circ/\text{с}$. Точность измерения составила ± 0.00025 градуса. Полученные с помощью данного прибора рентгеновские спектры были обработаны полнопрофильным анализом с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5.

Для анализа фазового состава ферритовых образцов в программу полнопрофильного анализа был заложен дискретный набор фаз литиевых ферритов. Такой набор представляет собой квазинепрерывное распределение шпинельных фаз, которые могли образоваться в порошковой смеси во время спекания. После завершения подгонки расчетной и экспериментальной дифрактограмм определялась концентрация фаз и параметры их кристаллических решеток.

На рисунках 2.6 и 2.7 приведены дифрактограммы для контрольных образцов чистого литиевого (рис. 2.6) и литий-титан-цинк-марганцевого ферритов (рис. 2.7).

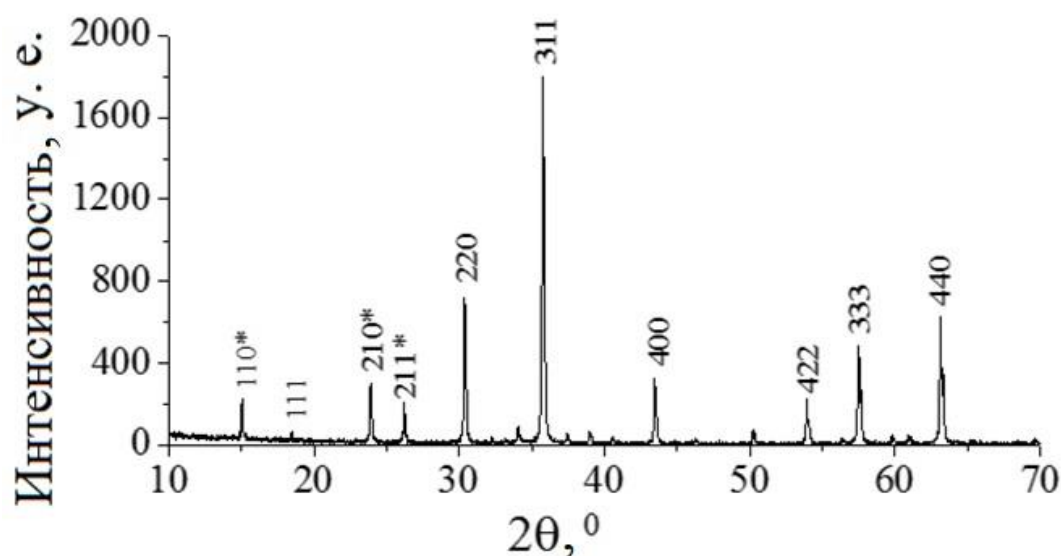


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма литиевого феррита

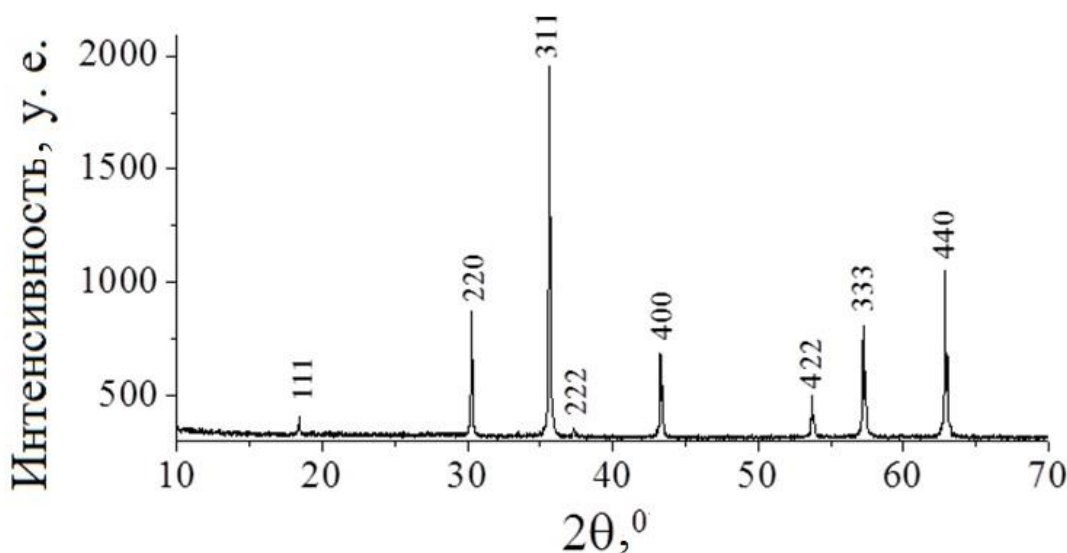


Рисунок 2.7 – Дифрактограмма литий-титан-цинк-марганцевого феррита

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

[96,97]. Параметр решетки ферритов составляет 8.33 Å для чистого литиевого феррита и 8.36 Å для литий-титан-цинк-марганцевого феррита.

2.2.1 Методика спекания образцов в dilatометре

Исследование поведения и механизмов усадки образцов литиевых ферритов в процессе спекания осуществлялось методом dilatометрии. Суть метода заключается в измерении изменения размера образца в зависимости от температуры в течение контролируемого температурного воздействия.

В представленной работе использовался высокочувствительный dilatометр DIL 402C, позволяющий с высокой точностью контролировать режимы спекания. При подготовке к исследованию учитывали необходимые требования к габаритам образцов.

Таким образом, синтезированные образцы Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов в виде исходных таблеток толщиной 3 мм и диаметром 9 мм спекались в dilatометре в воздушной атмосфере согласно температурно-временным режимам, приведенным на схемах 2.1 и 2.2. Для Li феррита спекание проходило при температурах 1050°C и 1100°C с изотермической выдержкой образцов 2 часа. Постоянная скорость нагрева и охлаждения составила 10°C/мин. Образцы Li-Ti-Zn-Mn феррита были спечены при температуре 1010°C. Время изотермической выдержки, а также скорость нагрева и охлаждения были такие же, как и для образцов Li феррита.

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.

2.2.2 Микроструктурный анализ

Оценка микроструктуры образцов была проведена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности ферритовых образцов на микроскопе Hitachi TM-3000, расположенном в отделении электроэнергетики и

электротехники Томского политехнического университета. С использованием метода секущих прямых был определен средний размер ферритового зерна (D) по СЭМ изображениям поверхности образцов.

Экспериментальная плотность ($\rho_{\text{экс}}$) и пористость (Q) спеченных ферритовых образцов исследовалась методом гидростатического взвешивания. В данном случае в качестве жидкости была использована дистиллированная вода. Для расчета плотности и пористости были использованы следующие формулы:

$$\rho_{\text{экс}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_1}{m_{2(\text{air})} - m_{2(\text{H}_2\text{O})}} \quad (2.3)$$

$$Q = \frac{m_{2(\text{air})} - m_1}{m_{2(\text{air})} - m_{2(\text{H}_2\text{O})}} \quad (2.4)$$

где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ - плотность воды, m_1 - масса сухого ферритового образца, измеренная на воздухе, $m_{2(\text{air})}$ - масса насыщенного водой образца, измеренная на воздухе, $m_{2(\text{H}_2\text{O})}$ - масса насыщенного водой образца, измеренная в воде.

2.2.3 Измерение твёрдости образцов методом Виккерса

Одной из важных механических характеристик ферритов является микротвёрдость. В настоящей работе микротвёрдость измерялась методом Виккерса с использованием микротвердомера фирмы Zwick Roell. В качестве индентора была использована четырехгранная алмазная пирамида. Суть метода основана на исследовании зависимости глубины проникновения индентора в исследуемый образец от величины усилия. Выбор участка для измерения микротвёрдости и определения размеров отпечатка производится под микроскопом. Так как геометрические размеры индентора известны, то вместо глубины погружения определяют площадь отпечатка в поверхностном слое исследуемого материала.

В представленной работе значение микротвёрдости вычислялось по формуле:

$$H_V = \frac{2P}{d^2} \sin \frac{\alpha}{2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (2.5)$$

где P - нагрузка на пирамиду, α - угол между противоположными гранями пирамиды, d - среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки.

Перед измерением микротвердости образцы должны быть хорошо подготовлены и отвечать следующим требованиям:

1. Образец должен быть плоскопараллельной формы. Поверхность измеряемого образца должна быть строго перпендикулярна оси индентора. Обеспечить данное требование можно путем шлифовки образца с двух сторон.

2. Толщина исследуемого образца должна быть не меньше чем 1,5 диагонали отпечатка.

3. Поверхность образца должна быть тщательно отполирована с целью уменьшения влияния дефектов поверхности на точность определения размеров отпечатка. В представленной работе для полировки образцов использовались алмазные пасты АСМ 0.5/0 НОМ и АСМ 0.3/0 НОМ.

2.2.4 Методика измерения электрической проводимости

В представленной работе для измерения электрической проводимости ферритовых образцов был применен двухзондовый метод сопротивления растекания [98-100]. Данный метод получил распространение для измерения удельного сопротивления различных полупроводниковых материалов в широком диапазоне измеряемых значений.

Двухзондовая схема измерения представлена на рисунке 2.8. Хорошо заточенные зонды закрепляются на образце, создавая надежный омический контакт. Нагревание образца осуществляется с помощью спирального нагревателя, встроенного в подложку, на которую размещаются измеряемые образцы. На один из зондов подается напряжение 5В, а с другого осуществляется измерение искомого тока с помощью вольтметра.

Данный метод позволяет фиксировать изменение тока в процессе постепенного нагрева ферритового образца. Метод использует линейность вольт-

амперных характеристик (при малых напряжениях $U < kT/e$) контакта металл-феррит.

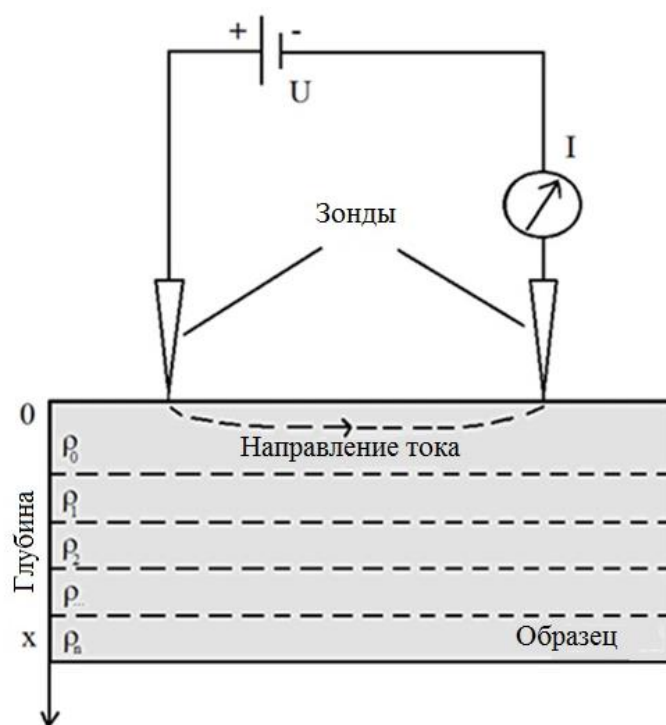


Рисунок 2.8 – Двухзондовая схема измерения электрического сопротивления

Температурная зависимость тока подчиняется закону Аррениуса:

$$I = I_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{k \cdot T} \right] \quad (2.6)$$

где I_0 слабо зависящая от температуры образца постоянная, k - постоянная Больцмана; E_a - энергия активации электропереноса.

В настоящей работе по формуле 2.6 была определена величина энергии активации электропереноса E_a . Для этого температурные зависимости тока объемной проводимости были построены в координатах $\ln(I) = f[1/(k \cdot T)]$ и через экспериментальные точки температурной зависимости проводилась аппроксимационная кривая, отсюда энергия активации определялась по тангенсу угла наклона к этой прямой.

Объемное удельное электрическое сопротивление рассчитывалось по формуле:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \pi \cdot r_0 \quad (2.7)$$

Так как сопротивление растекания определяется в основном приконтактной областью толщиной в несколько r_0 , то методу присуща высокая локальность измерений. Пространственная разрешающая способность метода соответствует диаметру контакта и составляет примерно 10 мкм.

Измерения электрической проводимости литиевого и литий-титан-цинк-марганцевого феррита осуществлялись на поверхности образцов. После каждого измерения производилась сошлифовка поверхностного слоя в 50 мкм и измерения проводились повторно. Сошлифовка слоев проводилась вручную с помощью мелкодисперсного порошка Al_2O_3 до глубины образца 300 мкм. Благодаря таким послойным измерениям был построен профиль распределения электрического сопротивления по глубине образца.

2.2.5 Методика измерения магнитных характеристик

Спектры магнитной проницаемости и температурные зависимости начальной магнитной проницаемости Li-Ti-Zn-Mn феррита были исследованы с помощью центра радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов Национального исследовательского Томского государственного университета.

Для измерения спектров магнитной проницаемости перед спеканием образцы были спрессованы в виде тороидов с внешним диаметром $D = 7.0$ мм и внутренним диаметром $d = 3.05$ мм. Толщина образцов составляла $h \approx 1.5$ мм.

Измерения спектров комплексной магнитной проницаемости Li-Ti-Zn-Mn феррита в диапазоне частот от 20 Гц до 18 ГГц проводилось с помощью следующих приборов.

1. В диапазоне частот 20 Гц - 2 МГц применялся прецизионный LCR-метр Agilent E4980A.
2. В диапазоне частот 1 МГц - 1 ГГц использовался анализатор импеданса Keysight E4991B.

3. В диапазоне частот 10 МГц - 18 ГГц измерение проводилось на векторном анализаторе цепей Микран Р4М-18.

В первых двух поддиапазонах частот измерения магнитной проницаемости проводились импедансным методом с помощью измерительной ячейки Keysight 16454А [100]. Расчет комплексной магнитной проницаемости проводился по формуле:

$$\mu = \mu' - i\mu'' = 1 + \frac{Z_s - Z_0}{if\mu_0 h \ln(D/d)}. \quad (2.8)$$

где μ' , μ'' – действительная и мнимая части магнитной проницаемости, i – мнимая единица, f – частота измерений, μ_0 – магнитная постоянная, h – высота, D , d – внешний и внутренний диаметры образца тороидальной формы.

Измерения спектров магнитной проницаемости в диапазоне частот от 10 МГц до 18 ГГц проводились в коаксиальной измерительной ячейке размерами 7.0/3.05. Использовался модифицированный R-T метод Николсона-Росса-Веера, описанный в работе [102].

Исследование температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости проведено на частоте 1500 Гц. Измерения проводились в измерительной ячейке, которая представляет собой воздушный соленоидальный трансформатор с двумя одинаковыми, встречно включенными вторичными обмотками, расположенными внутри первичной обмотки. Образец с габаритами 2x2x5 мм³ помещался в измерительную ячейку и вся конструкция нагревалась в муфельной печи до температуры выше, чем температура Кюри исследуемых ферритов. Температуру образца контролировали с помощью дифференциальной медь-константановой термопары. Сигнал, полученный с измерительной ячейки (пропорциональный начальной магнитной проницаемости) усиливается и детектируется селективным вольтметром У2-8. Продетектированный сигнал и ЭДС термопары оцифровываются с помощью АЦП и обрабатываются на персональном компьютере.

Исследование характеристик удельной намагниченности насыщения проводилось с использованием автоматизированного комплекса магнитометра

Н-04. Прибор способен измерять поликристаллические, монокристаллические и порошковые материалы.

В основе работы прибора лежит возможность одновременной регистрации временных зависимостей напряженности импульсного магнитного поля и магнитной восприимчивости. Импульсное магнитное поле создается разрядом батарей конденсаторов через соленоид. Величина намагничивающего поля пропорциональна напряжению заряда батареи конденсаторов. Источник питания соленоида и устройство регулирования уровня заряда расположены в блоке управления. Исследуемый образец располагается на держателе образца внутри индукционного датчика, помещенного в область максимально однородного поля внутри соленоида. Сигнал, снимаемый с датчика при изменении поля пропорционален магнитной восприимчивости образца в данном поле $\chi = dM/dH$. Полевая зависимость намагниченности вычисляется при численном интегрировании полевой зависимости восприимчивости, данная операция предусмотрена программным обеспечением комплекса, как и операция дифференцирования.

2.2.6 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод термогравиметрии основывается на регистрации весовых изменений исследуемого образца в зависимости от заданной температуры с помощью термических анализаторов. Исследуемый образец помещается в тигель, расположенный в специальном держателе (который непосредственно помещен в печь) с подведенной к нему термопарой. Термический анализатор позволяет проводить исследования, как в динамическом (постоянная скорость нагрева и изменение температуры печи), так и в неизотермическом режимах (температура нагрева постоянна). Результатом измерения является кривая зависимости изменения веса от температуры (ТГ-кривая). Продифференцировав полученные экспериментальные точки, составляющие ТГ-кривую, получаем дифференциальную термогравиметрическую кривую (ДТГ), которая

характеризует скорость изменения веса исследуемого образца в процессе нагрева.

Термический анализатор также позволяет проводить исследования параллельно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Данный метод называется синхронный термический анализ (СТА). Достоинство данного метода основывается на том, что результаты измерений (ТГ/ДСК-кривые) получают при одинаковых начальных условиях для одного образца в одно измерение. ДСК-метод заключается в сравнении значений тепловых потоков исследуемого образца и так называемого «эталоны». Под «эталоном» понимают образец, в котором при нагреве до заданной температуры не протекает каких-либо химических реакций. Следовательно, на этапе нагрева образца или его охлаждения какое-либо превращение первого рода, сопровождающиеся выделением или поглощением теплоты. Таким образом, изменение температуры исследуемого образца протекает гораздо медленнее или быстрее в сравнении с температурой образца-эталоны, что сопровождается наличием экзотермического или эндотермического эффектов (рисунок 2.9).

Схема основных блоков термического анализатора представлена на рисунке 2.10. Основным блоком термического анализатора являются термовесы, заключенные в отдельный блок. Принцип электромагнитной компенсации лежит в основе действия термовесов. На одну из сторон термовесов располагают тонкий корундовый капилляр, а внутрь его полости помещаются провода термопары.

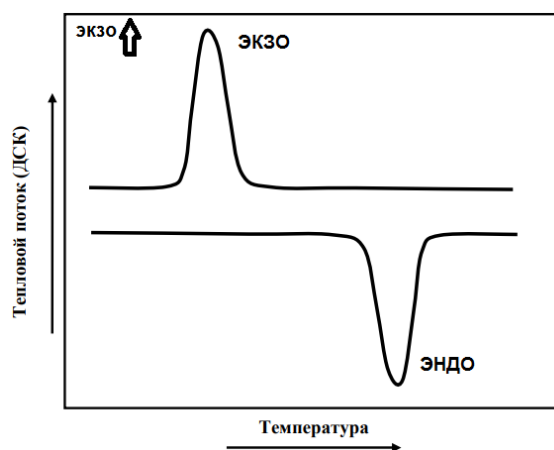


Рисунок 2.9 – Экзо- и эндотермические пики на ДСК-кривой

На другом конце керамического капилляра размещены держатель образца и спай термопары. Держатель образца и термопару помещают внутрь нагревательного блока (печи) во время проведения термического анализа. Современные анализаторы оснащены специальными подъемными механизмами для смены образца или прободержателя. Во время измерений блок термовесов продувается инертным защитным газом, который защищает внутренние части весов от окисления при нагреве до высоких температур. Так же во время измерений используется еще и продувочный газ, который создает необходимую измерительную среду.

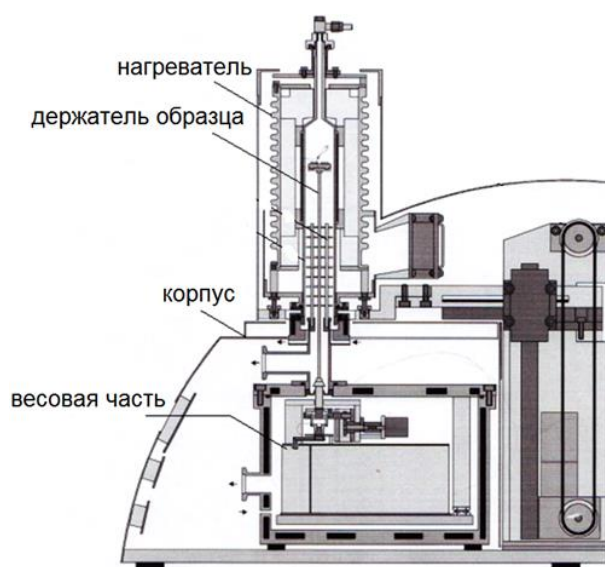


Рисунок 2.10 – Схема термического анализатора

В данной работе для проведения экспериментов по термическому анализу использовали синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter, весы которого обладают чувствительностью ~0.1 мкг. Внешний вид такого анализатора представлен на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11 – Синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter

Измерение проводили с использованием корундовых (Al_2O_3) тиглей объемом 80 мкл, в который помещался исследуемый образец. Для детектирования магнитной фазы в исследуемых образцах измерения проводились в магнитном поле величиной ~ 5 Э. Для создания такого магнитного поля на внешнюю сторону измерительной ячейки анализатора были закреплены магниты. Схематическое изображение измерительной ячейки и закрепленными внешними магнитами представлено на рисунке 2.12. Термический анализ ферритовой керамики проводили в атмосфере воздуха. Скорость нагрева лежала в диапазоне $(5\div 50)^\circ\text{C}/\text{мин}$, а сам нагрев осуществлялся непосредственно до температуры 800°C .

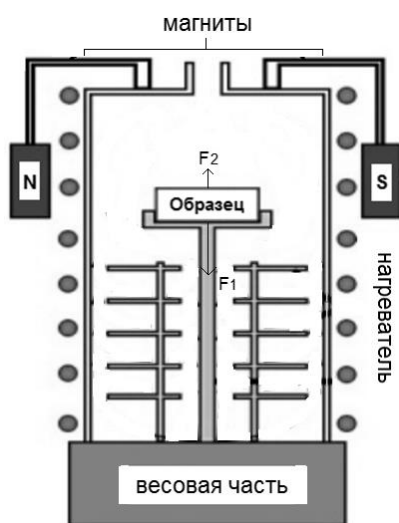


Рисунок 2.12 – Методика термического анализа в магнитном поле

Термогравиметрический анализ, проводимый в магнитном поле, принято называть термомагнитометрией. На примере рисунка 2.13 можно рассмотреть результат термического анализа для образца литиевого феррита LiFe_5O_8 .

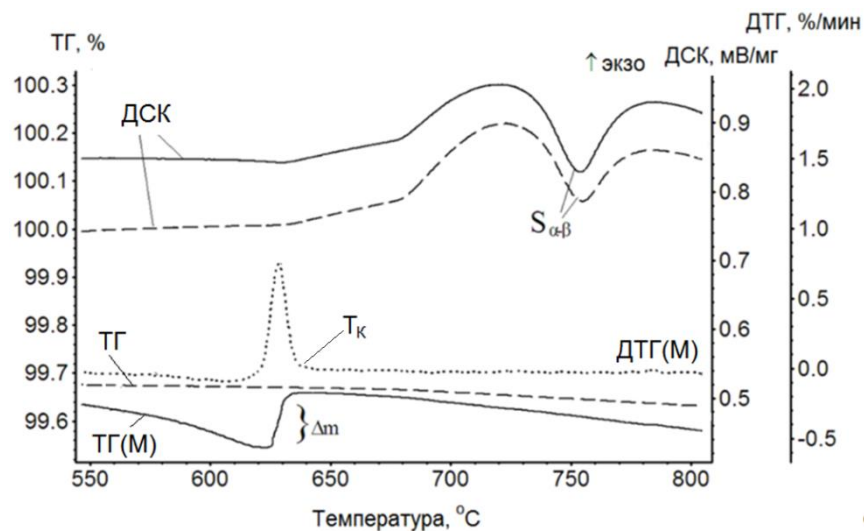


Рисунок 2.13 – Термический анализ ферритовых материалов

На рисунке 2.13 кривая $\text{TГ}(\text{M})$ получена при измерениях образца в магнитном поле. На кривой в области температур $(620\text{--}640)^\circ\text{C}$ обнаруживается характерное аппаратное изменение веса, связанное с магнито-фазовым переходом в данной области. Данное изменение веса обусловлено переходом образца из ферримагнитного в парамагнитное состояние. В тоже время на кривой ДТГ обнаруживается интенсивный острый пик, температура которого составляет $\sim 630^\circ\text{C}$. Согласно литературным данным, приведенным в [37], данную температуру можно идентифицировать с температурой Кюри исследуемого материала. Однако из других литературных источников следует [103-104], что значения этих данных не могут быть приняты за точную меру температуры магнитного перехода, так как они не имеют твердой связи с абсолютным значением температуры, при которой материал теряет свой парамагнетизм. К тому же данный параметр может зависеть от вида печи, скорости нагрева, длительности магнито-фазового перехода и прочих других факторов. Авторы показали, что в подобных измерениях более приближенное значение к точке Кюри магнитных материалов с наименьшей

статистической ошибкой дает конечная температурная точка изменения веса, а именно пересечение касательной нарастающего фронта весового скачка и экстраполированной базовой линии после перехода Кюри на кривой ТГ, как показано на рисунке 2.13. В связи с этим в наших экспериментах за температуру Кюри принимали конечную температуру пика на ДТГ кривой, характеризующую полный переход в парамагнитное состояние феррита, которая практически совпадает с конечной температурой весового скачка.

Следует отметить, что в отсутствие внешнего магнитного поля аппаратного изменения веса на кривых ТГ не обнаруживается (штрих-кривая приведенная на рисунке 2.13). Соответственно и пик на кривой ДТГ обнаруживаться не будет.

Калориметрический эффект, связанный с магнето-фазовым переходом, можно наблюдать на кривой ДСК. Как видно из рисунка, приложенное внешнее магнитное поле никак не влияет на форму кривой и положение пика ДСК. При этом в области температуры $\sim 750^\circ\text{C}$ регистрируется дополнительный ДСК пик, характерный для незамещенного литиевого феррита и связанный с переходом «порядок–беспорядок» в фазе LiFe_5O_8 , то есть с переходом $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$. Согласно литературным данным [105], площадь данного перехода варьируется в пределах (12–16) Дж/г и характеризует количество упорядоченной фазы в литиевом феррите.

На рисунке 2.14 представлены термограммы для контрольных образцов литиевого и литий-титан-цинк-марганцевого ферритов. Вследствие их разной намагниченности интенсивность ДТГ пика для литиевого феррита значительно превышает интенсивность для литий-титан-цинк-марганцевого феррита. Изменения весовых скачков характерны для ферритов исследуемых составов с использованием прибора термического анализа и схемы измерения, представленных на рисунках 2.10 и 2.11.

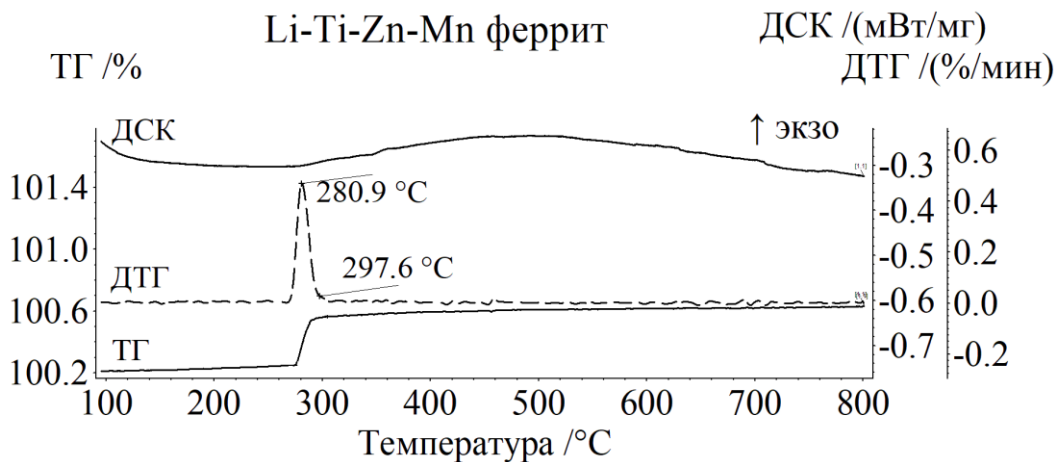
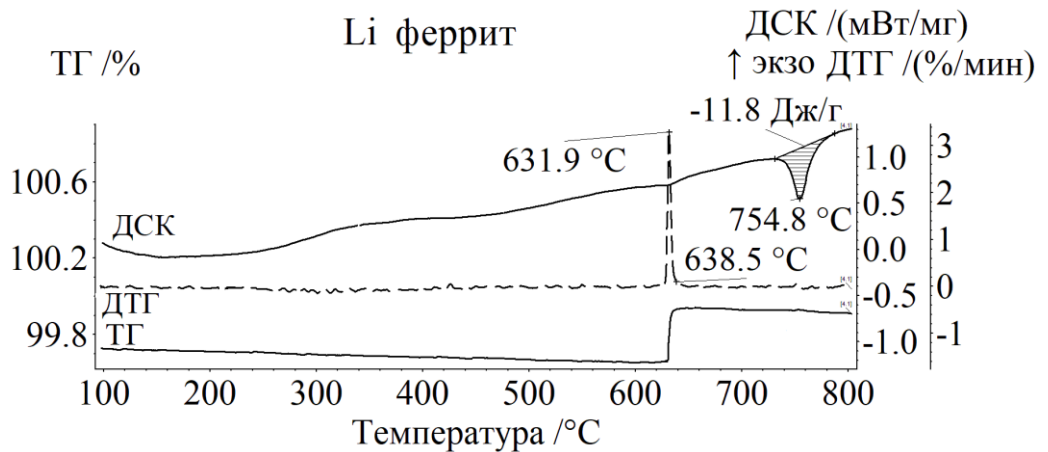


Рисунок 2.14 – ТГ/ДТГ/ДСК - кривые для контрольных образцов

Магнето-фазовый переход для литиевого феррита имеет более узкий температурный интервал, по сравнению с Li-Ti-Zn-Mn ферритом. Поэтому для данного феррита температура максимума ДТГ пика и конечная его температура отличаются всего на 6°С. Более растянутый по температуре магнето-фазовый переход наблюдается для Li-Ti-Zn-Mn феррита. При этом снижение интенсивности ДТГ пика является результатом диамагнитного замещения катионов железа ионами титана в октаэдрических позициях и ионами цинка в тетраэдрических позициях, ослабляющих косвенное обменное взаимодействие между магнитными катионами. Измеренные температуры Кюри 638.5 и 297.6 °С согласуются с литературными данными, полученными соответственно для Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов [30, 37,39].

Зафиксированный пик на ДСК кривой при 754.8°C характеризует высокое содержание $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ фазы в литиевом феррите, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

2.3 Методология проведения исследований

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, было основано полагать, что разный способ получения ZrO_2 будет оказывать различное воздействие на свойства спекаемых ферритов.

Структурно-методологическая схема исследований представлена на рисунке 2.15. На первом этапе были проведены исследования процессов синтеза ферритовых порошков $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$ с помощью рентгенофазового и термического анализов. Изучено влияние предварительной обработки смесей исходных реагентов в шаровой мельнице на синтез ферритовых порошков и механического измельчения уже синтезированных порошков на их уплотнение при спекании ферритовой керамики. Далее проведены исследования влияния добавок ZrO_2 на процессы уплотнения порошковых компактов при спекании ферритов. Кривые усадки, полученные методом дилатометрии, использовались для проведения кинетического анализа на основе математического моделирования для определения параметров спекания феррита.

На второй стадии работы проводились исследования влияния содержания добавки плазмохимического и золь-гель ZrO_2 на механические, электрические и магнитные свойства Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов. По результатам проведенных исследований были разработаны технологические режимы изготовления Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов, модифицированных ZrO_2 , с улучшенными электромагнитными и механическими характеристиками.

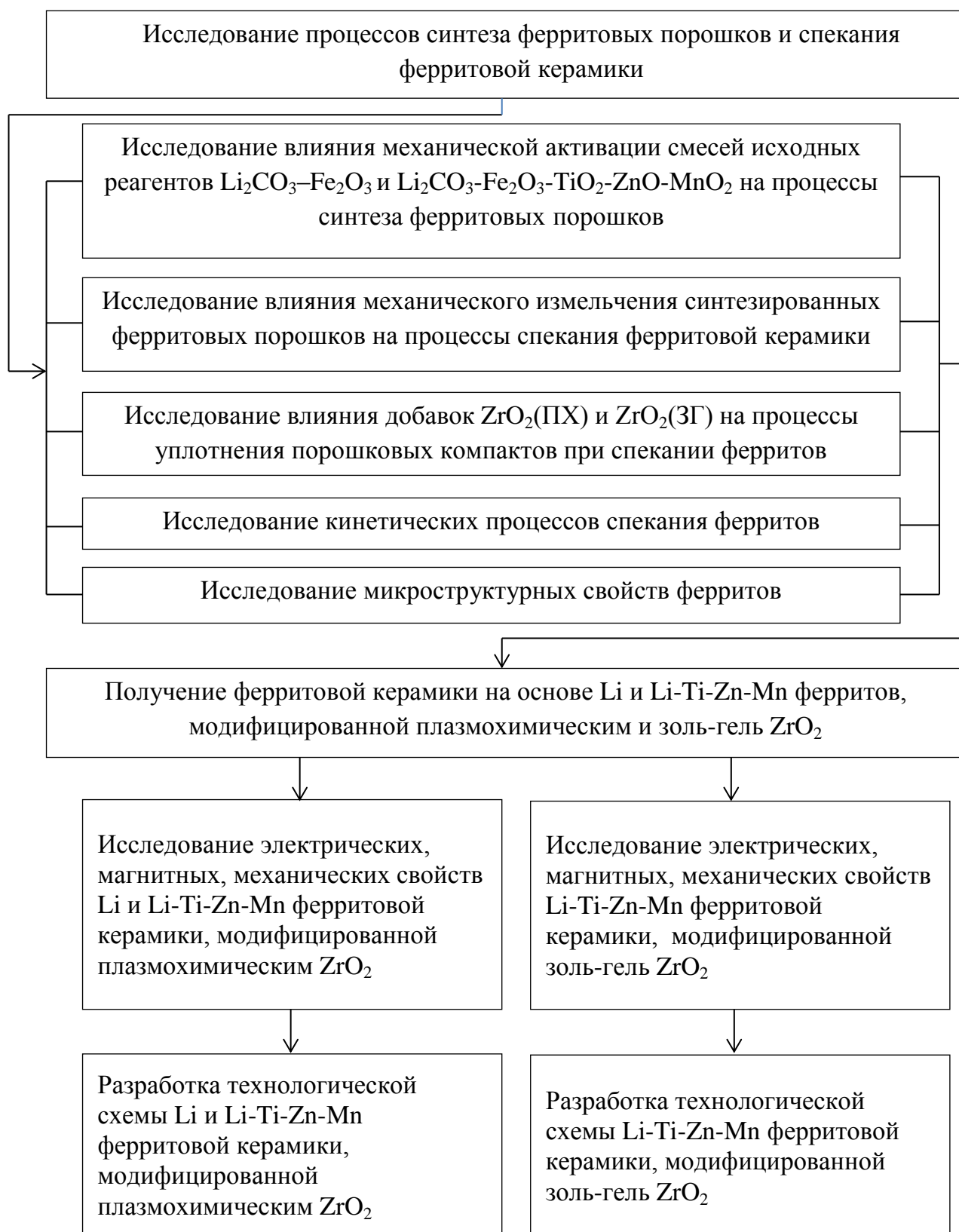


Рисунок 2.15 – Структурно-методологическая схема исследований процесса получения литиевого и литий-титан-цинк-марганцевого ферритов, модифицированных диоксидом циркония

Выводы по главе 2

1. В настоящей главе дано описание порошков диоксида циркония, изготовленных по золь-гель технологии и плазмохимическим способом. Показано, что способ получения порошка оказывает влияние на его фазовый состав и микроструктурные характеристик. Предполагается, что свойства изготавливаемого феррита также могут изменяться в зависимости от способа получения вводимой в феррит добавки ZrO_2 .

2. Для ферритов составов $LiFe_5O_8$ и $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4-Bi_2O_3$ приведены блок-схемы изготовления с указанием режимов спекания. Добавка диоксида циркония в разном процентном соотношении и разного химического происхождения (изготовлена по золь-гель технологии и плазмохимическим способом) была добавлена к синтезированному порошку на этапе спекания ферритов. Показано, что более равномерное распределение добавки по объему порошка можно обеспечить механическим измельчением и перемешиванием в шаровой мельнице при определенных режимах обработки.

3. Предположено, что при исследовании образцов ферритовой керамики с малым содержанием добавки диоксида циркония могут возникнуть трудности определения фазового состава материала методом рентгенофазового анализа, так как малое содержание добавки до 5 вес.% влияет на точность измерения.

4. Для измерения электрической проводимости ферритовых образцов в работе был использован двухзондовый метод сопротивления растекания, позволяющий анализировать объемную проводимость в тонких приповерхностных слоях. Таким образом, можно построить распределение удельного электрического сопротивления по глубине образца.

5. Для обеспечения достоверности экспериментальных результатов рекомендуется проводить многократные эксперименты со статистической обработкой данных.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ Li и Li-Ti-Zn-Mn ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ZrO₂ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МИКРОСТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ

На первом этапе работы стояла задача исследовать влияние добавки ZrO₂ на микроструктуру (размер зерна, плотность, пористость) ферритов, которая, в конечном счете определяет уровень электрических и магнитных свойств ферритовых материалов. Поэтому получение данных о микроструктурных изменениях ферритов имеет большое значение для целенаправленного управления его структурочувствительными свойствами.

В данной главе изучалась микроструктура Li-феррита (LiFe₅O₈) и Li-Ti-Zn-Mn феррита (Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O₄) с разным процентным содержанием добавки диоксида циркония. В работе использовался ZrO₂ с разным химическим происхождением, то есть порошок был изготовлен по золь-гель технологии и плазмохимическим способом.

Был проведен ряд экспериментов для установления закономерности спекания исследуемых ферритов. С помощью дилатометрии было исследовано уплотнение образцов во время высокотемпературного нагрева и описаны процессы спекания ферритовой керамики из синтезированных порошков, предварительно подвергнутых механическому измельчению в шаровой мельнице. Дополнительно по результатам дилатометрических исследований был проведен кинетический анализ кривых усадки с целью определения кинетических параметров спекания. Моделирование процесса спекания проведено, как с использованием диффузионных моделей, так и модель-независимыми способами, такими как анализ Фридмана и реакция *n*-го порядка. Кинетическая модель реакции и параметры, характеризующие данный процесс, применяются для оптимизации технологических условий получения ферритов.

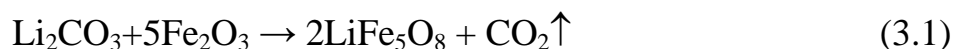
3.1 Получение ферритовых порошков

3.1.1 Исследование процессов твердофазного взаимодействия в порошках $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$ методом термогравиметрии

Синтез Li феррита достаточно хорошо исследован и приведен в работе [106]. Было показано, что LiFe_5O_8 достаточно легко синтезируется при температурах (800-900)°С. В работах предыдущих исследований [105] также было показано, что для получения литий-замещенных ферритов более сложной композиции, например, литий-цинковых и литий-титановых, необходимо значительно повысить температуру и время синтеза, так как твердофазные процессы взаимодействия между исходными оксидами носят диффузионный характер и, таким образом, протекают медленно. Авторами, результаты исследования которых представлены в работах [107-109], было установлено, что предварительное механическое измельчение смесей исходных оксидов в шаровых мельницах позволяет значительно активировать реагенты и снизить температуру и время синтеза. Так как в литературе информации по температурно-временным режимам синтеза Li-Ti-Zn-Mn феррита представлено мало, то в настоящей работе дополнительно проведены исследования по влиянию механической активации смесей исходных оксидов на скорость получения ферритов. Нагрев исходных порошковых смесей осуществлялся до 900°С со скоростью 10°С/мин. В режиме охлаждения термический анализ проводился при наложении внешнего магнитного поля на образцы. Измерения ТГ/ДСК проводились с помощью термоанализатора STA 449C Jupiter (метод термогравиметрии подробно описан в главе 2).

На рисунке 3.1 и 3.2 представлены результаты термического анализа твердофазного взаимодействия между исходными реагентами в порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без использования предварительного измельчения реагентов в шаровой мельнице. Из рисунка 3.1 видно, что реакция твердофазного взаимодействия между карбонатом лития и оксидом железа протекает в области

температур (500-730)°С и сопровождается уменьшением веса в количестве 5.05 %, что соответствует расчетному значению выделения CO₂ согласно следующей реакции:



В этой области температур на ДСК кривой можно наблюдать широкий эндотермический пик, связанный с поглощением энергии при выделении диоксида углерода. Площадь данного пика, равная 108 Дж/г, соответствует литературным данным по энтальпии взаимодействия реагентов по формуле (3.1). Наблюдаемый на ДСК кривой эндотермический пик при температуре 747 °С связан с фазовым переходом образовавшейся упорядоченной фазы α-LiFe₅O₈ в неупорядоченную фазу β-LiFe₅O₈. По литературным данным энтальпия данного перехода в синтезированном литиевом феррите равна ~13 Дж/г [105]. Для нашего образца площадь данного пика равна 4.1 Дж/г, что соответствует образованию во время линейного нагрева литиевого феррита в количестве 31 вес.%. Как видно из рисунка 3.2 площадь данного пика увеличивается до 7.9 Дж/г, что говорит об увеличении количества синтезированного феррита до 61 вес.% на стадии охлаждения образца.

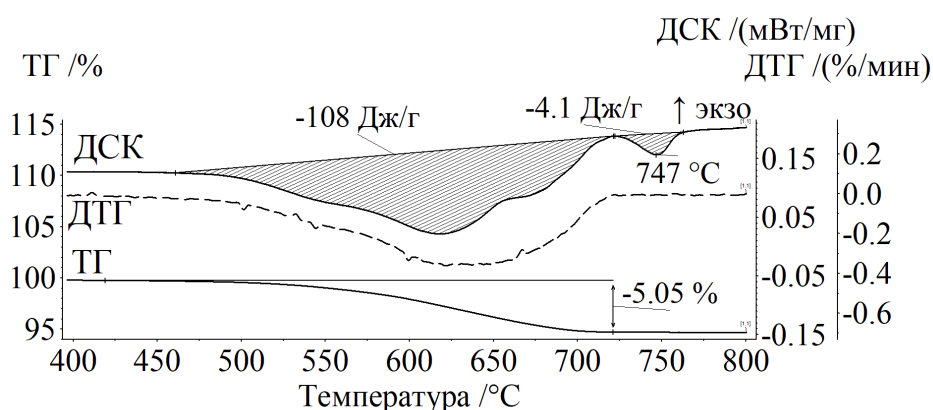


Рисунок 3.1 – Термогравиметрический и калориметрический анализ при линейном нагреве порошковой смеси Li₂CO₃–Fe₂O₃ без её предварительного измельчения в шаровой мельнице

Термомагнитометрический анализ данного образца, выполненный на охлаждении (рисунок 3.2), показал скачок веса на кривой ТГ, который обусловлен

переходом магнитной ферритовой фазы из парамагнитного в ферромагнитное состояние. С помощью ДТГ кривой была определена температура Кюри для данного образца, равная 634°C . Данное значение согласуется с большинством литературных данных по температуре Кюри для феррита LiFe_5O_8 .

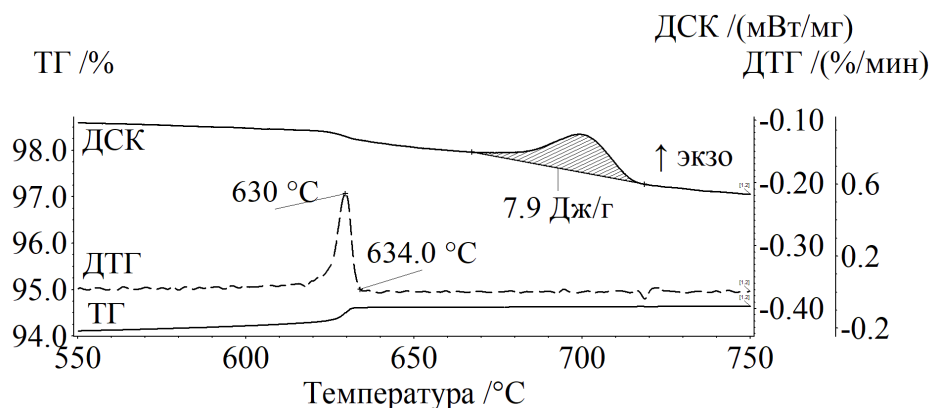


Рисунок 3.2 – Термомагнитометрический и калориметрический анализ при линейном охлаждении порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ без её предварительного измельчения в шаровой мельнице

Для изучения реакционной способности порошков была проведена реакция синтеза феррита из порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, предварительно активированной с помощью механического измельчения в шаровой мельнице. Измельчение осуществлялось с частотой вращения барабанов 2200 об/мин в течение 60 минут. На рисунке 3.3 и 3.4 приведены ТГ/ДТГ/ДСК кривые, полученные при нагреве (рисунок 3.3) и охлаждении (рисунок 3.4) механически измельченных порошков. Сравнение результатов термического анализа показало, что предварительное механическое измельчение порошков привело к сдвигу всей реакции в сторону более низких температур. Видно, что изменения веса происходит в две стадии, первая из которых (1.19 %) в области температур (100-200) $^{\circ}\text{C}$ связана с выходом из образца физически и химически адсорбированной влаги, характерной для активированных порошков. Вторая стадия в области температур (200-600) $^{\circ}\text{C}$ соответствует твердофазному взаимодействию между реагентами. Большая величина общего изменения веса по сравнению с расчетной подтверждают сделанные выводы.

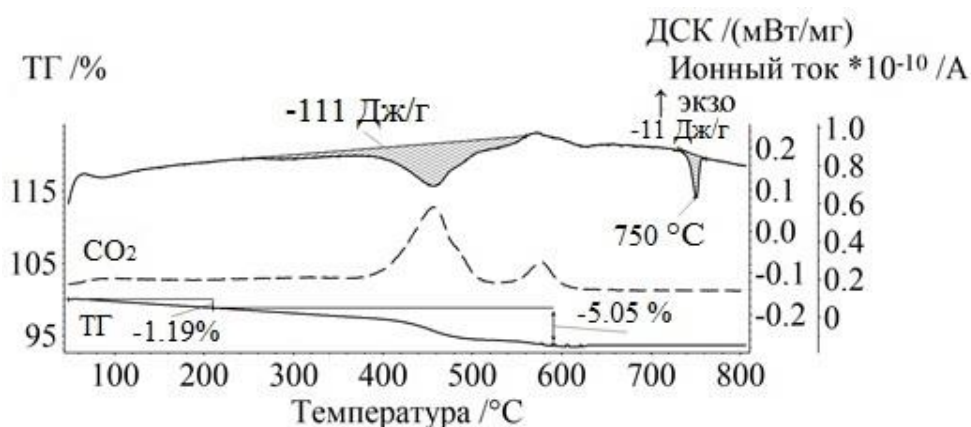


Рисунок 3.3 – Термогравиметрический и калориметрический анализ при линейном нагреве порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, предварительно активированной в шаровой мельнице

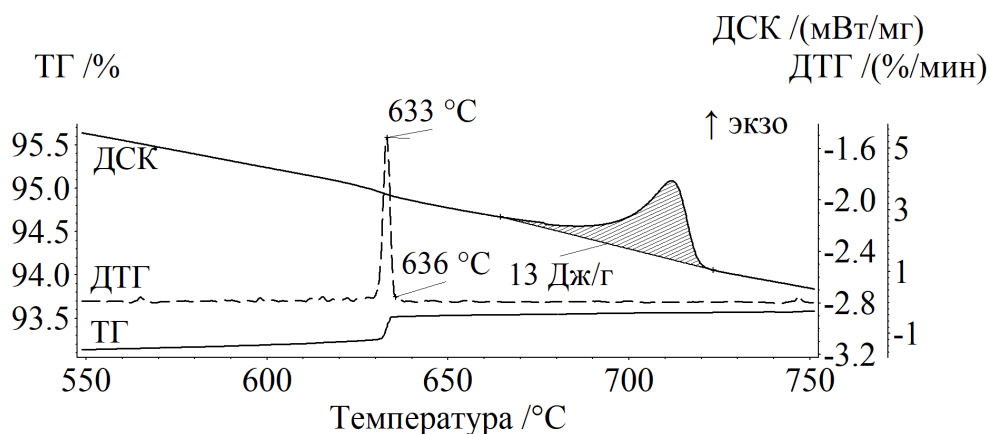
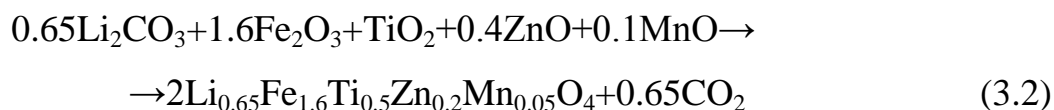


Рисунок 3.4 – Термомагнитометрический и калориметрический анализ при линейном охлаждении порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, предварительно активированной в шаровой мельнице

Для данного образца высокие значения $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в фазе LiFe_5O_8 (11 Дж/г) свидетельствуют об образовании значительного количества литиевого феррита при линейном нагреве реагентов. Таким образом, характер наблюдаемых изменений при твердофазном взаимодействии в порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, позволяет сделать вывод об увеличении скорости образования феррита с химической формулой LiFe_5O_8 при использовании механически активированных исходных порошков.

Для получения Li-Ti-Zn-Mn феррита использовалась смесь исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$ в соответствии с реакцией:



Реакция фазообразования данного феррита исследовалась также в печи термического анализатора при линейном нагреве до температуры 900°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. На рисунке 3.5 представлены кривые ТГ/ДТГ/ДСК, полученные для порошковой смеси состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$.

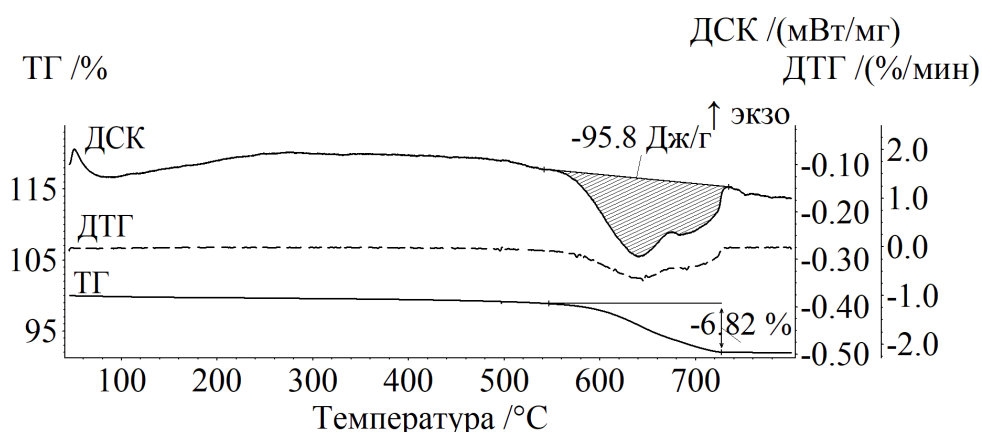


Рисунок 3.5 – Термогравиметрический и калориметрический анализ при линейном нагреве порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$, без её предварительного измельчения в шаровой мельнице

Характер изменения кривых показывает схожий процесс фазообразования с литиевым ферритом, результаты для которого показаны на рис. 3.1, при использовании неактивированных исходных порошков. Общее изменение веса вследствие выхода CO_2 составляет 6.82% и данное значение очень близко к теоретическому значению 6.76%, рассчитанное в соответствии с формулой (3.2). Следует отметить, что отсутствие на ДСК кривой пика для $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода в LiFe_5O_8 предположительно свидетельствует об образовании фаз литий-замещенного феррита при термическом нагреве. Однако термомагнитометрический анализ, выполненный на охлаждении, не показал каких-либо весовых изменений, связанных с фазовым переходом парамагнетик-

магнетик в точке Кюри. Это говорит об отсутствии в значительном количестве магнитных фаз с определенной температурой Кюри. Как показано в работах [110-111], в данном случае могут образовываться немагнитные переходные фазы такие как LiFeO_2 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и другие.

Также были проведены исследования влияния механического измельчения исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$ на скорость образования феррита. На рисунке 3.6 приведены ТГ/ДТГ/ДСК кривые, полученные при нагреве механически измельченной смеси реагентов.

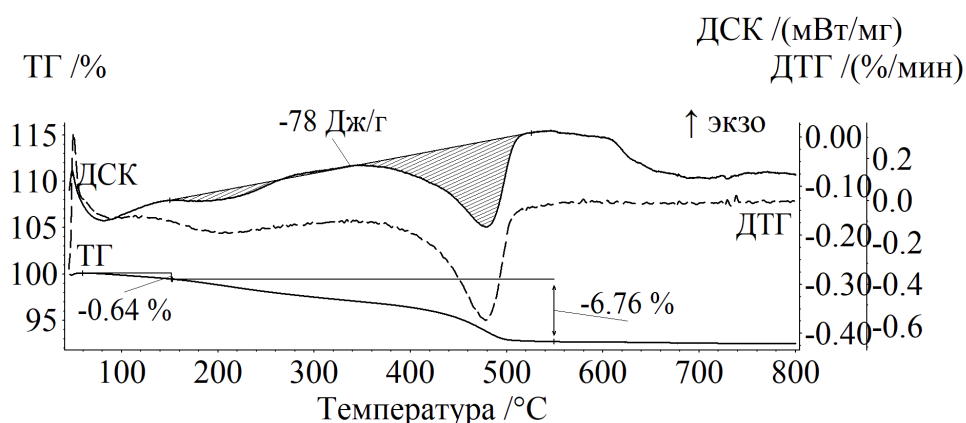


Рисунок 3.6 – Термогравиметрический и калориметрический анализ при линейном нагреве порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$, предварительно активированной в шаровой мельнице

Полученные результаты показали, что потеря веса в таких образцах вследствие выделения CO_2 начинается при значительно более низких температурах. Изменения веса происходит в две стадии, первая из которых (0.64 %) в области температур (100-160) °C связана с выходом из образца физически и химически адсорбированной влаги, характерной для активированных порошков. Вторая стадия в области температур (160-500) °C соответствует твердофазному взаимодействию между реагентами. Заниженное значение энтальпии взаимодействия между реагентами (78 Дж/г) есть следствие сильного размытия ДСК пика по температуре и его перекрытия с низкотемпературным эндотермическим ДСК пиком выхода влаги.

Смещение конечной температуры реакции с 740°C до 500°C говорит об значительном увеличении реакционной активности активированных реагентов. Таким образом, можно сделать вывод, что измельчение смеси значительно повышает скорость образования Li-Ti-Zn-Mn феррита.

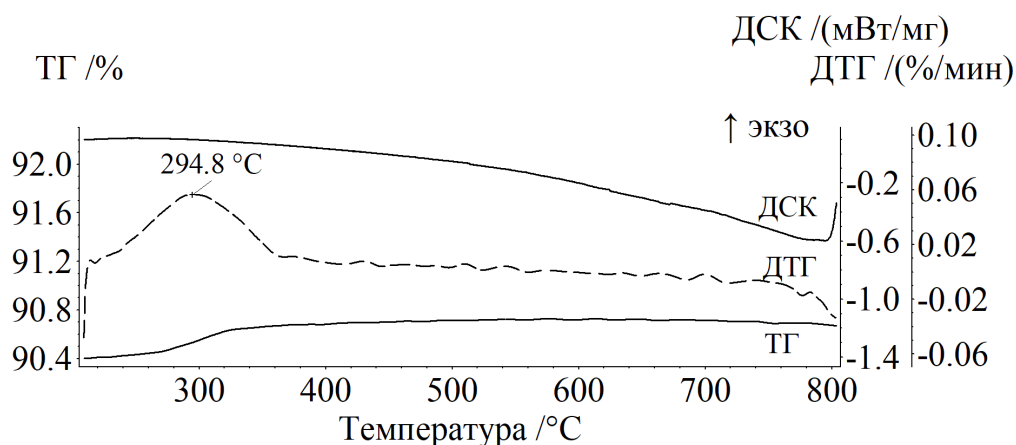


Рисунок 3.7 – Термомагнитометрический и калориметрический анализ при линейном охлаждении порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-MnO}_2$, предварительно активированной в шаровой мельнице

Данный вывод подтверждается результатами термомагнитометрического анализа, полученными на стадии охлаждения данного образца. Из рисунка 3.7 следует, что наблюдаемый магнитофазовый переход лежит вблизи температуры Кюри феррита состава $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$, которая в соответствии с литературными данными варьируется в пределах 270-300°C [112-113]. Однако широкий температурный диапазон магнитного фазового перехода и малая интенсивность ДТГ пика свидетельствуют об образовании значительного количества магнитных переходных литий-замещенных фаз, по составу близких к исследуемому Li-Ti-Zn-Mn ферриту.

На рисунке 3.8 представлены зависимости ТГ/ДТГ измерений (термомагнитометрический анализ) для синтезированного в термической печи при 900°C в течение 4 часов Li-Ti-Zn-Mn феррита.

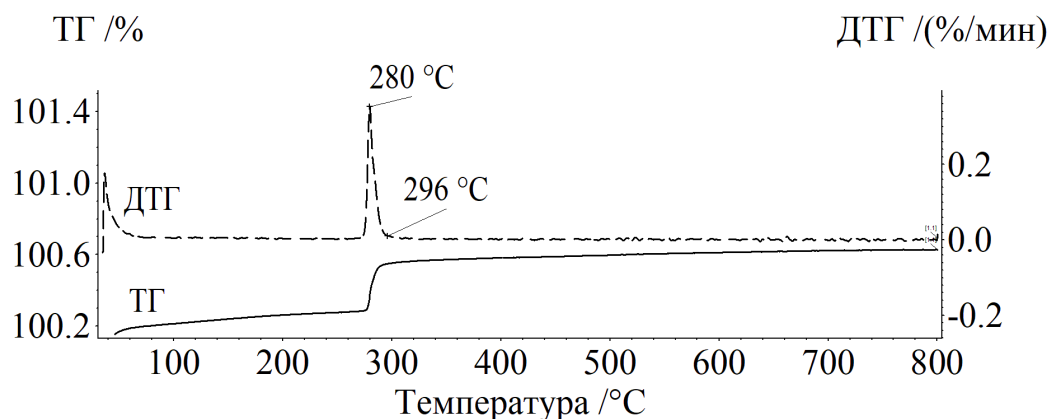


Рисунок 3.8 – Термомагнитометрический анализ при линейном нагреве Li-Ti-Zn-Mn феррита, синтезированного при 900°C в течение 4 часов из предварительно активированных в шаровой мельнице реагентов

Показано, что при температуре 280°C происходит аппаратное изменения веса, которое характеризуется переходом ферритовой фазы из магнитного в парамагнитное состояние (магнитофазовый переход). Высокая интенсивность ДТГ пика и узкий температурный диапазон магнитного перехода говорит о высоком количестве синтезированного феррита состава $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ с температурой Кюри 296 °C.

Таким образом, использование предварительной обработки исходных реагентов в шаровой мельнице и выбранного в данной работе температурно-временного режима синтеза обеспечивает получение ферритов с исследуемым фазовым составом.

3.1.2 Рентгенофазовый анализ ферритовых порошков

На рисунке 3.9 представлена рентгенограмма для исходной и механически измельченной смеси реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, также приведен РФА синтезированного при температуре 900°C феррита.

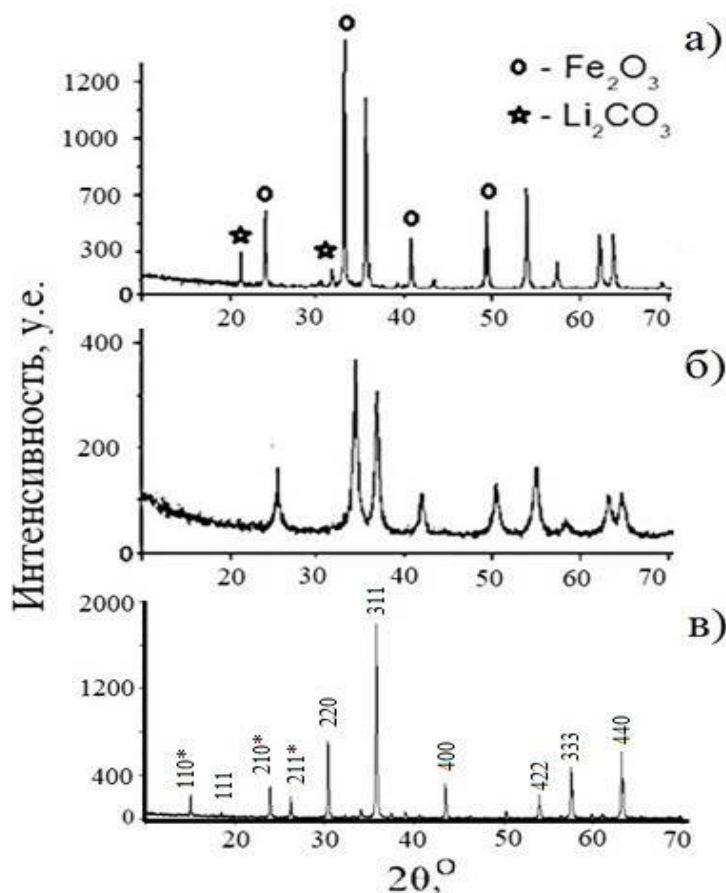


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: а- исходная смесь реагентов, б- смесь после механического измельчения, в- синтезированный феррит LiFe_5O_8

Данные рентгенофазового анализа для исходной смеси до механического измельчения показывают наличие фазы Li_2CO_3 и фазы Fe_2O_3 . Для механически измельченной смеси на рентгенограмме наблюдается уменьшение высоты и уширение рефлексов, что связано с уменьшением размеров кристаллитов и увеличением величины микродеформаций из-за измельчения порошков в планетарной мельнице. Измельченные порошки были синтезированы при температуре 900°C в течение 2 часов. Данные рисунка 3.9в говорят о наличии шпинельной фазы в синтезированном образце. Параметр решетки

синтезированного порошка составил 8.330 \AA , что соответствует параметру решетки для литиевого феррита. Параметры решетки исследованных порошков и размер областей когерентного рассеяния (ОКР), приведены в таблице 3.1.

Также рентгенофазовый анализ был проведен для смеси реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO}$. На рисунке 3.10а и 3.10б представлены соответственно рентгенограммы исходной смеси и смеси после воздействия механического измельчения. После измельчения исследуемый порошок был синтезирован при температуре 900°C в течение 4 часов. Рентгенограмма синтезированного порошка $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ представлена на рисунке 3.10в.

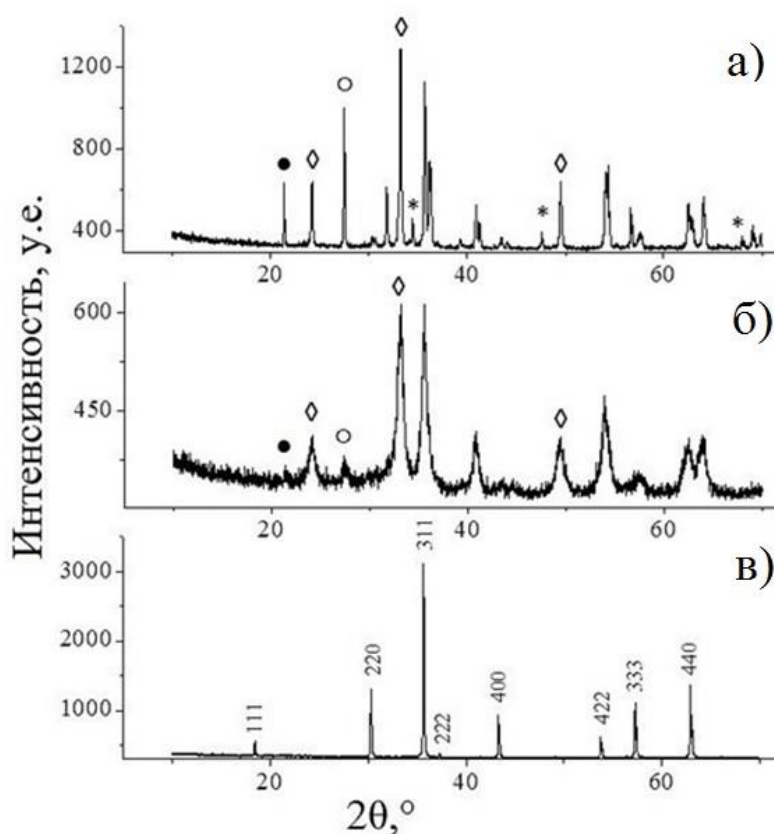


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы: а- исходная смесь реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO}$; б- смесь реагентов после механического измельчения; в- синтезированный феррит $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$. Фазы: Fe_2O_3 (\diamond), Li_2CO_3 (\bullet), TiO_2 (\circ), ZnO ($*$)

Из рисунка 3.10а мы можем отчетливо наблюдать наличие фаз: Fe_2O_3 ; Li_2CO_3 ; TiO_2 и ZnO . Согласно данным рентгенограммы (рисунок 3.10б) в результате механического измельчения наблюдается уширение пиков из-за

уменьшения размеров кристаллитов. Данные рисунка 3.10в говорят о наличие шпинельной фазы в синтезированном образце. Параметр решетки для синтезированного порошка составил 8.359 Å, что соответствует параметру решетки Li-Ti-Zn-Mn феррита. Параметр решетки для порошков до и после механического измельчения, а также размер областей когерентного рассеяния, приведены в таблице 3.1. Результаты показали уменьшение значения ОКР в механоактивированных смесях вследствие измельчения порошков и значительный его рост в синтезированных при высоких температурах порошках.

Таблица 3.1 – Данные рентгенофазового анализа порошков

Образец	Параметр решетки, Å	ОКР, нм	Фазовый состав, %
Исходная смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$			
Fe_2O_3	$a=b=5.036; c=13.755$	78	91.5
Li_2CO_3	$a=8.368; b=4.979;$ $c=6.198$	86	8.5
Механоактивированная смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$			
Fe_2O_3	$a=b=5.038; c=13.7765$	17	91.5
Li_2CO_3	$a=8.388; b=5.074;$ $c=6.198$	14	8.5
Синтезированный Li феррит			
LiFe_5O_8	$a=b=c=8.330$	129	100
Исходная смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$			
Fe_2O_3	$a=b=5.036; c=13.753$	89	60.0
Li_2CO_3	$a=8.426; b=4.955;$ $c=6.201$	99	11.4
TiO_2	$a=b=4.594; c=2.959$	81	18.9
ZnO	$a=b=3.250; c=5.207$	72	7.7
Механоактивированная смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$			
Fe_2O_3	$a=b=5.044; c=13.768$	16	56.8
Li_2CO_3	$a=8.335; b=4.982;$ $c=6.200$	12	11.4
TiO_2	$a=b=4.595; c=3.013$	14	18.9
ZnO	$a=b=3.350; c=5.307$	10	7.7
Синтезированный Li-Ti-Zn-Mn феррит			
$\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$	$a=b=c=8.359$	130	100

3.2 Дилатометрические исследования процессов спекания литиевых и литий-титан-цинк-марганцевых ферритов

3.2.1 Спекание ферритовой керамики из механически измельченных порошков

В предыдущем разделе были рассмотрены вопросы влияния механической активации исходных реагентов на скорость образования исследуемых ферритов. В работах [114-115] было показано, что использование механического измельчения уже синтезированных ферритовых порошков может также оказывать значительное влияние на процесс спекания ферритовой керамики. При этом разные факторы механического измельчения (скорость вращения, диаметр шаров, соотношение шаров, продолжительность обработки) по-разному влияют на микроструктурные свойства обрабатываемых порошков, и тем самым влияют на процесс спекания и свойства ферритов.

В настоящей работе с помощью дилатометрии были проведены исследования влияния механического измельчения синтезированных ферритовых порошков состава $\text{Li}_{0.649}\text{Fe}_{1.598}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.051}\text{O}_4$ на их уплотнение при спекании ферритовой керамики. Механическое измельчение порошка проводилось в шаровой мельнице с разными скоростными режимами и шарами разного диаметра.

На рисунке 3.11 представлены кривые линейной усадки пресс-порошка Li-Ti-Zn-Mn феррита, механическое измельчение которого было осуществлено металлическими шарами 2мм с разной скоростью вращения барабанов 300, 600 и 1100 об/мин в течение 30 минут. Аббревиатура образцов и параметры обработки показаны в таблице 3.2.

Изотермическая выдержка при спекании проводилось при температуре 1010°C в течение 2 часов. Нагревание до температуры спекания осуществлялось со скоростью 10°C/мин. Полученные кривые усадки имеют схожую форму. У всех образцов при линейном нагреве в низко-температурном диапазоне наблюдается небольшое расширение материала за счет увеличения объема газовых пор, а затем

идет резкое изменение длины образцов в области температур 600-1010°C. На этом этапе спекания происходит межчастичное взаимодействие, приводящее к уплотнению образца за счет перемещения и сращивания отдельных частиц. Дальнейшее уплотнение образцов на изотермической стадии спекания происходит с более низкой скоростью. В конце процесса спекания образцы демонстрируют разную степень усадки, что говорит о влиянии скорости вращения барабанов на уплотнение ферритовых образцов.

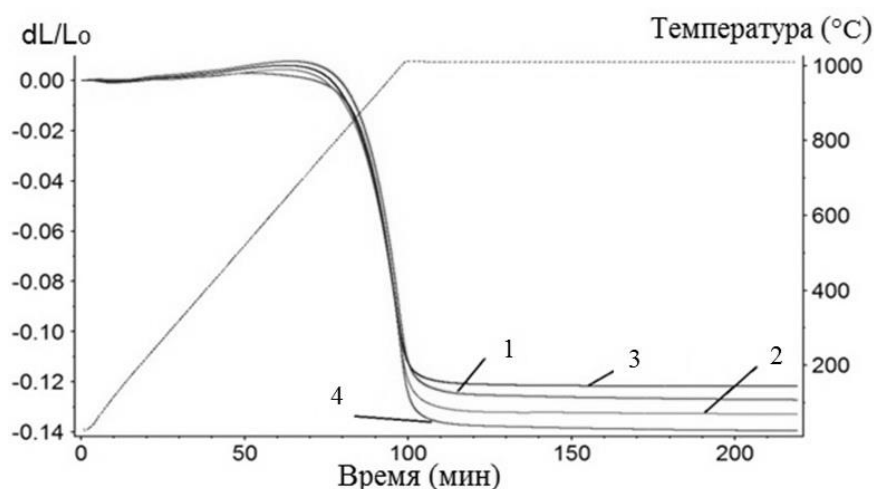


Рисунок 3.11 – Кривые линейной усадки образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита, спрессованных из измельченных при разной скорости вращения барабанов порошков

Таблица 3.2 – Микроструктурные характеристики Li-Ti-Zn-Mn феррита, спеченного из порошков, предварительно измельченных в шаровой мельнице при разных режимах

№ образца	Ø шаров, мм	ν , об/мин	$\rho_{\text{экс}}$ до спекания, г/см ³	$\rho_{\text{экс}}$ после спекания, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
1	-	-	2.88	4.26	94.7
2	2	300	2.86	4.27	94.9
3	2	600	2.95	4.28	95.1
4	2	1100	2.78	4.25	94.4
5	5	1100	2.88	4.20	93.3

С одной стороны, можно заметить, что общая усадка образцов возрастает с увеличением скорости измельчения, за исключением образца №3, измельченного при 600 об/мин. Однако именно этот образец показал наибольшую плотность после спекания. Таким образом, результаты дилатометрии зависят от исходной плотности образцов. Незначительное изменение плотности при прессовании образцов приводит к варьированию дилатометрических показателей. Поэтому, на основании данных измерения объемной плотности, приведенных в таблице 3.2, и с учетом погрешности измерения можно сделать вывод об увеличении плотности образцов во время спекания с увеличением скорости вращения барабанов до 600 об/мин. При дальнейшем увеличении скорости вращения барабанов плотность несколько снижается.

На рисунке 3.12 представлены кривые линейной усадки пресс-порошка Li-Ti-Zn-Mn феррита, механическое измельчение которого осуществлялось металлическими шарами 2 и 5 мм, образцы №4 и №5 соответственно. Режим обработки указан в таблице 3.2. Образцы нагревали в воздушной среде с постоянной скоростью 10°C/мин до температуры спекания 1010°C с последующей изотермической выдержкой в течение 120 минут.

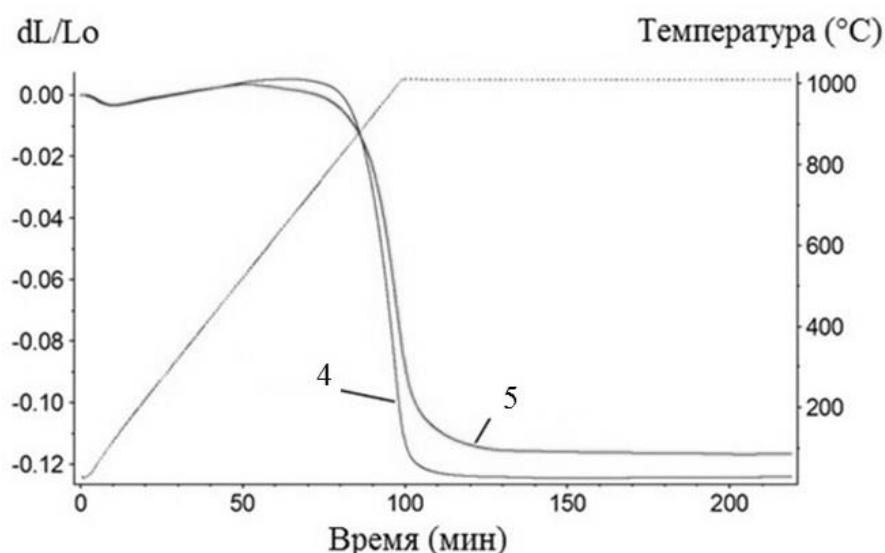


Рисунок 3.12 – Кривые линейной усадки образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита, спрессованных из измельченных порошков, механическая обработка которых осуществлялась с использованием шаров разного диаметра

В самом начале неизотермического нагрева мы видим расширение материала у обоих образцов, что связано с увеличением объема газовых пор. Далее происходит резкое изменение длины образцов при $\sim 750^{\circ}\text{C}$ для образца №4 и в районе 550°C для образца №5, связанное с их уплотнением. Причем скорость усадки у образца №4 выше, чем у №5, и такой образец к концу изотермической выдержки демонстрирует наибольшую усадку.

В таблице 3.2 представлена информация о плотности исследуемых образцов до и после спекания, также приведены данные процентного изменения плотности образцов после спекания относительно ее исходного значения. Полученные расчеты показали наибольшее изменение плотности после спекания у образца №4, что подтверждает результаты дилатометрии. Таким образом, несмотря на одинаковую скорость вращения барабанов 1100 об/мин и время механической обработки 30 минут, образцы показали разную степень усадки во время спекания. На основании этого можно сделать вывод, что размер шаров, используемых для механического измельчения, вносит весомый вклад в процесс измельчения ферритов, влияя в дальнейшем на их спекание.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что увеличение диаметра шаров с 2 до 5 мм и скорости вращения барабанов с 600 до 1100 об/мин при механическом измельчении ферритовых порошков в шаровой мельнице приводит к ухудшению уплотнения прессовок. Известно, [116,117], что энергонапряженность механического измельчения линейно зависит от скорости вращения барабанов, времени измельчения, диаметра шаров, весового соотношения шаров и материала. Варьированием данных параметров можно регулировать дисперсность и агломерированность порошков во время измельчения. При прочих равных условиях увеличение диаметра шаров и скорости вращения барабанов приводит к резкому увеличению кинетической энергии, передаваемой обрабатываемому материалу, что может уменьшать не только размер частиц порошка, но и увеличивать количество крупных агломератов, влияющих на процесс спекания ферритовой керамики.

3.2.2 Спекание ферритовой керамики с добавкой ZrO_2

В данном разделе методом дилатометрии проведено исследование закономерностей спекания Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов с разным содержанием и химической предысторией добавки диоксида циркония.

На рисунке 3.13 представлена дилатограмма спекания Li феррита с добавкой диоксида циркония ZrO_2 в количестве 1 и 2 вес.%, полученного плазмохимическим способом. Нагревание до температуры спекания 1100°C осуществляли в воздушной среде со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Время изотермической выдержки составило 120 минут.

На кривой усадки для Li феррита без добавки ZrO_2 наблюдается сильное изменение длины из-за резкого уплотнения феррита при нагреве от 600°C с последующей дальнейшей усадкой с более низкой скоростью на стадии изотермического спекания. Для Li феррита с добавкой ZrO_2 уплотнение начинается при более низких температурах примерно с 400°C .

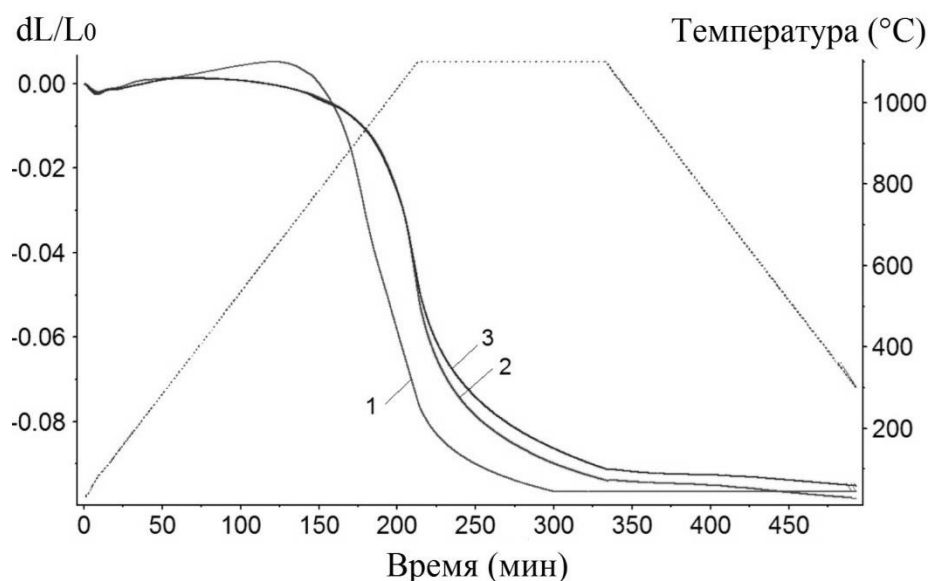


Рисунок 3.13 – Кривые линейной усадки Li феррита, содержащего ZrO_2 (ПХ) в количестве 0 вес.% (1), 1 вес.% (2), 2 вес.% (3)

Стоит отметить, что скорость усадки в области высоких температур для таких ферритов ниже, чем для феррита без добавки. С увеличением содержания добавки ZrO_2 (ПХ) общее уплотнение образцов в конце стадии изотермического

спекания несколько уменьшается. Дилатограмма процесса спекания образцов Li феррита при температуре 1050°C не приводится, так как процесс спекания носит схожий характер, но данные по плотности спеченных ферритов приведены в таблице 3.3 для всех исследуемых образцов.

Таблица 3.3 – Плотность Li феррита с добавкой ZrO₂(ПХ)

Содержание ZrO ₂ , вес. %	T=1050°C			T=1100°C		
	0	1	2	0	1	2
$\rho_{\text{экс}}$, Г/см ³	3.42	3.52	3.54	3.82	3.93	4.15
$\rho_{\text{теор}}$, Г/см ³	4.76	4.77	4.78	4.76	4.77	4.78
$\rho_{\text{отн}}$, %	71.8	73.8	74.1	80.2	82.3	86.8

Данные таблицы 3.3 показывают, что все исследованные образцы литиевого феррита показали относительно низкую плотность (72–87) %. Однако можно наблюдать, что повышение температуры спекания на 50°C приводит к увеличению плотности образцов в среднем на 12%. Дальнейшее повышение температуры (выше 1100 °C) крайне нежелательно, так как может привести к нарушению стехиометрии феррита, вследствие улетучивания лития и кислорода из образцов. Также стоит отметить, что добавка диоксида циркония оказывает влияние на плотность литиевого феррита. Установлено, что при увеличении содержания добавки ZrO₂ наблюдается небольшой рост плотности образцов.

На рисунке 3.14 изображены кривые линейной усадки Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO₂ (ПХ) в количестве 1, 2 и 3 вес. %.

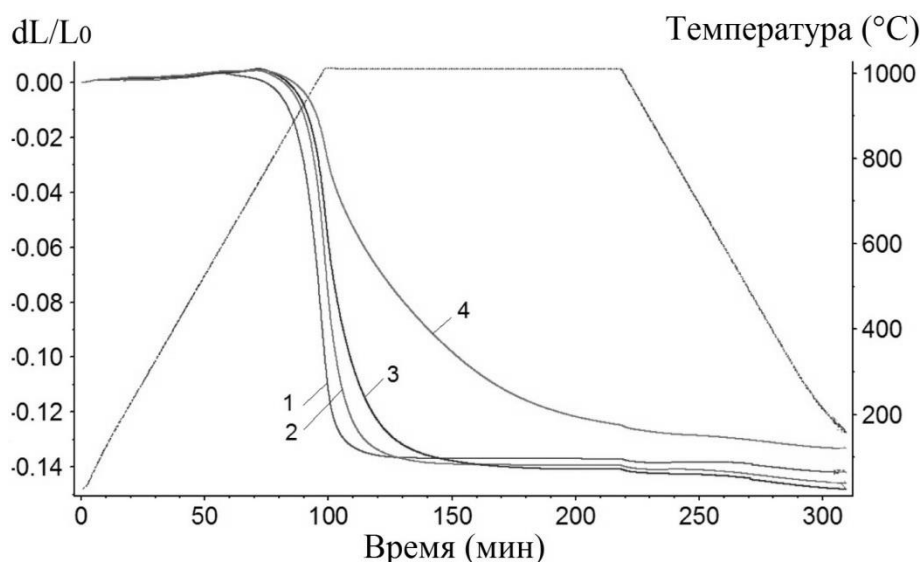


Рисунок 3.14 – Кривые линейной усадки Li-Ti-Zn-Mn феррита содержащего ZrO_2 (ПХ) в количестве 0 вес.% (1), 1 вес.% (2), 2 вес.% (3) и 3 вес.% (4)

Поведение процесса начала спекания Li-Ti-Zn-Mn феррита без содержания ZrO_2 аналогично поведению процесса спекания Li феррита. Усадка образца начинается от 600°C. В отличие от Li феррита, содержащего диоксид циркония, начальное уплотнение Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 смещается в область более высоких температур и составляет около 800°C. Кроме того, скорость усадки образцов уменьшается с увеличением концентрации ZrO_2 . Общее уплотнение ферритов с добавкой ZrO_2 в диапазоне (0-2) вес.% увеличивается незначительно. Стоит отметить, что Li-Ti-Zn-Mn феррит с содержанием ZrO_2 в количестве 3 вес.% показывает наименьшее общее уплотнение в конце процесса спекания. Данные по плотности спеченных ферритов приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Плотность Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием ZrO_2 (ПХ)

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
$\rho_{\text{теор}}$, Г/см ³	4.50	4.50	4.51	4.51	4.52
$\rho_{\text{отн}}$, %	94.9	96.2	96.3	97.1	83.6

Из данных таблицы видно, что плотность образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита увеличивается с повышением содержания добавки диоксида циркония до 2 вес.%. При достижении концентрации ZrO_2 в количестве 3 вес.% плотность образца заметно снижается. Относительная плотность (с учетом расчета рентгеновской плотности) образцов с содержанием ZrO_2 до 2 вес.% достаточно высокая и составляет 97.1%. Результаты анализа плотности спеченных ферритов согласуются с общей усадкой этих образцов в соответствии с дилатометрическим анализом.

На рисунке 3.15 приведены кривые усадки, полученные при спекании образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой диоксида циркония (0, 0.5, 1 и 2 вес.%), полученной золь-гель способом. Как видно из рисунка, введение диоксида циркония с другой химической предысторией также влияет на процесс спекания многокомпонентного литиевого феррита.

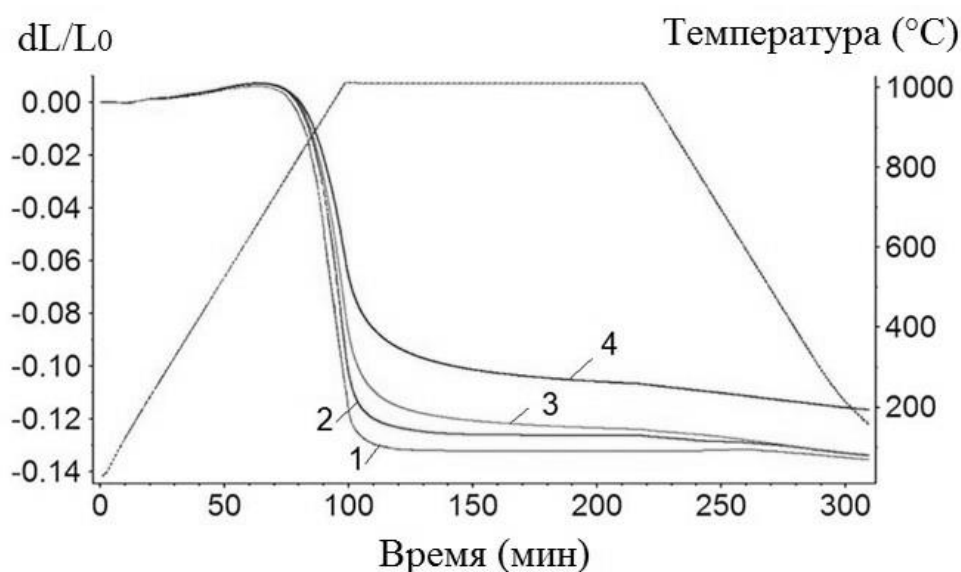


Рисунок 3.15 – Кривые линейной усадки Li-Ti-Zn-Mn феррита, содержащего ZrO_2 (ЗГ) в количестве 0 вес.% (1), 0.5 вес.% (2), 1 вес.% (3) и 2 вес.% (4)

При неизотермическом нагреве в области температур (600-1010) °C происходит сильное изменение длины из-за резкого уплотнения образцов, при этом скорость усадки немного уменьшается с увеличением добавки диоксида циркония. На стадии изотермического нагрева происходит дальнейшее

уплотнение образцов с более низкой скоростью. Однако, в конце процесса спекания общая усадка оказалась практически одинаковой для образцов с небольшим содержанием добавки до 1 вес.%. Стоит отметить, что наименьшее общее уплотнение в конце процесса спекания демонстрирует образец с содержанием ZrO_2 в количестве 2 вес.%. Данные по плотности спеченных ферритов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Плотность Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием $ZrO_2(3Г)$

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
$\rho_{\text{теор}}$, Г/см ³	4.50	4.50	4.50	4.51	4.51	4.52
$\rho_{\text{отн}}$, %	94.9	95.1	95.3	95.7	95.5	88.7

Из данных таблицы видно, что плотность образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита увеличивается с повышением содержания диоксида циркония до 1 вес.%. При достижении концентрации ZrO_2 в количестве 2 вес.% происходит ухудшение плотности феррита до 4.01 г/см³. Также в таблице приведена относительная плотность с учетом расчета рентгеновской для каждого образца. Видно, что образцы с добавкой ZrO_2 до 1 вес.% характеризуются высокими значениями относительной плотности, которая составляет 95.5 %.

Так как при спекании велика роль дефектов структуры и примесей, то в нашем случае нужно учесть влияние добавки на процесс спекания. Эффект добавки определяется ее природой, концентрацией и характером распределения в матрице. Если добавка растворяется в матрице, то изменяется концентрация точечных и линейных дефектов и тем самым диффузионная подвижность структурных элементов решетки. Что касается добавки диоксида циркония, то она лишь частично растворяется в матричном кристалле [131], а ее наночастицы равномерно распределяются по границам зерен литиевого феррита. 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 до 1 вес.% имеют значительное влияние на конечную стадию спекания, когда происходит процесс интенсивного уменьшения пористости материала с дальнейшим «залечиванием» изолированных пор.

Таким образом, можно сделать вывод, что независимо от способа получения малые количества добавки диоксида циркония оказывают влияние на процесс спекания литиевых ферритов и способствуют получению более плотной ферритовой керамики. Однако процентное содержание данной добавки все-таки будет зависеть от способа получения ZrO_2 . Хороший результат показывают образцы, содержащие плазмохимический ZrO_2 в количестве до 2 вес.% и образцы с добавкой ZrO_2 до 1 вес.%, полученной золь-гель способом. Возможно, это связано с предысторией используемого порошка ZrO_2 , заключающейся в разном фазовом составе и морфологии частиц. Как известно [82], плазмохимический порошок характеризуется как большим содержанием моноклинной фазы, так и более высокой степенью агломерации частиц по сравнению с золь-гель порошком. Кроме того, золь-гель порошок стабилизирован оксидом иттрия.

3.3 Кинетический анализ процессов спекания ферритовой керамики

3.3.1 Кинетический анализ процессов спекания литий-титан-цинк-марганцевых ферритов

Кривые усадки, полученные методом дилатометрии, использовались для проведения кинетического анализа на основе математического моделирования для определения параметров спекания феррита (рисунок 3.16).

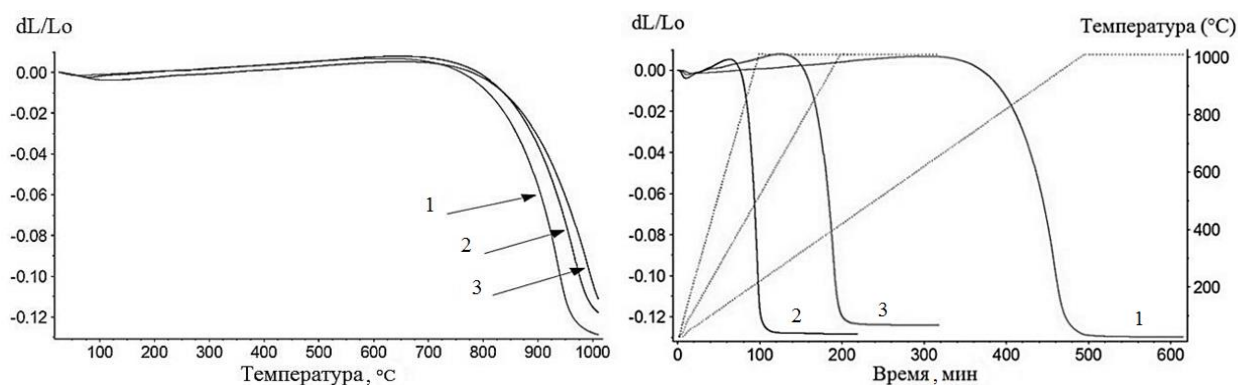


Рисунок 3.16 – Кривые линейной усадки Li-Ti-Zn-Mn феррита. Нагрев со скоростью 2°C/мин (кривая 1); 5°C/мин (кривая 2); 10°C/мин (кривая 3)

Математическое моделирование осуществлялось на основе приведенных ниже уравнений.

Кинетическое уравнение для степени реакции α :

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, T – температура, E_a – энергия активации, R – газовая константа и $f(\alpha)$ – функция коэффициента преобразования не зависящая от температуры.

Так как для кинетического анализа используются данные dilatометрических измерений, то степень превращения может быть найдена из выражения:

$$\alpha = \frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_f} \quad (3.2)$$

где L_0 – начальная толщина образца; L_t – толщина образца в момент времени t ; L_f – конечная толщина образца.

Следует отметить, что предэкспоненциальный множитель A может быть найден модель-независимым анализом если известна функция $f(\alpha)$, которая очень часто используется при рассмотрении реакций n -го порядка:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.3)$$

Существует несколько различных модель-независимых методов, включая анализ Фридмана, который представляет собой линейный дифференциальный метод, позволяющий определять параметры Аррениуса без подбора кинетической

модели. С его помощью можно оценить параметры E_a и A , используя следующее уравнение:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (3.4)$$

где $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ – функция первого порядка.

Вместе с тем, математическую обработку можно проводить с использованием физических моделей, однако такое моделирование требует тщательной проработки с целью выбора тех или иных реакций, подходящих для процессов спекания ферритов. Для этого в настоящей работе математическое моделирование проводилось с использованием следующих диффузионных моделей, широко используемых при анализе процессов синтеза и спекания ферритовых материалов:

Модель Гинстлинга-Броунштейна

$$f(\alpha) = 1.5/((1 - \alpha)^{-1/3} - 1) \quad (3.5)$$

Модель Яндера

$$f(\alpha) = 1.5(1 - \alpha)^{1/3}((1 - \alpha)^{-1/3} - 1) \quad (3.6)$$

На рисунке 3.17а,б представлены результаты анализа Фридмана. С помощью уравнения 4 была оценена зависимость параметров Аррениуса (предэкспоненциальный коэффициент и энергия активации) от степени превращения в диапазоне $\alpha = 0 - 0.9$. По данным рисунка 3.17а можно говорить о многостадийности процесса спекания феррита, так как параметры Аррениуса изменяются во всем диапазоне степени превращения. А из данных рисунка 3.17б мы можем получить информацию о природе происходящих при спекании феррита процессов. Так как наклон экспериментальных кривых (показано экспериментальными точками) ниже наклона изоконверсионных линий (сплошные линии) при небольших степенях превращения, то можно предположить о наличии диффузионной реакции при спекании феррита.

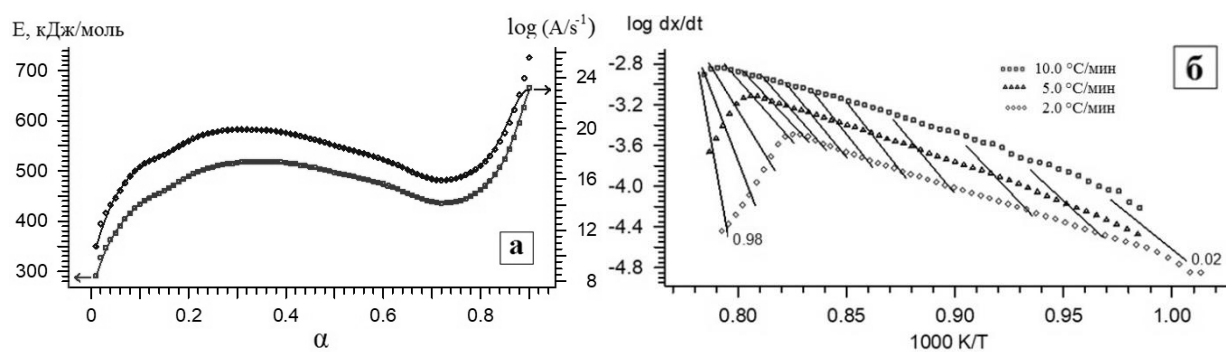


Рисунок 3.17 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита

Действительно, поскольку спекание ферритов в большинстве случаев описывается диффузионным процессом, то при дальнейшем моделировании рассматривались вышеприведенные диффузионные модели. Таким образом, математическая обработка проводилась по двум диффузионным моделям Яндера и Гинстлинга-Брунштейна. Кинетические параметры реакций, полученные в результате моделирования приведены в таблице 3.6. Энергии активации, полученные по результатам моделирования при использовании диффузионных моделей, очень близки. Их значения соответствуют протеканию объемной диффузии при спекании феррита.

Таблица 3.6 – Кинетические параметры процесса спекания феррита

Модель	$\log(A)$	E_a , кДж/моль	n	Коэффициент корреляции
Диффузионные модели				
Модель Яндера	12.1 ± 0.3	368.9 ± 5.9	-	0.9992
Модель Гинстлинга-Брунштейна	10.8 ± 0.2	342.2 ± 4.1	-	0.9995
Реакции n -го порядка				
Реакция n -го порядка	2.8 ± 0.005	143.7 ± 1.1	0.3	0.9989

Наилучшие результаты по моделированию были получены при выборе диффузионной модели Гинстлинга-Броунштейна (рисунок 3.18), что подтверждается высоким коэффициентом корреляции (~ 0.9995).

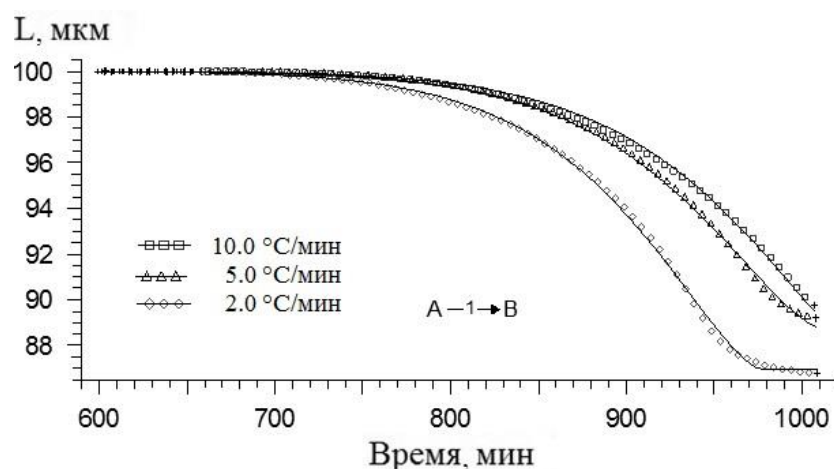


Рисунок 3.18 – Результаты моделирования процесса спекания Li-Ti-Zn-Mn феррита в соответствии с моделью Гинстлинга-Броунштейна (символы – экспериментальные точки, сплошные линии – расчетные кривые)

Дополнительную информацию можно получить при использовании моделирования с помощью реакции n -го порядка, так как значение данного порядка может говорить о характере диффузионного процесса, происходящего во время спекания образца. Известно, что значение коэффициента $n = 0.33$ соответствует диффузии по границам зерен [118, 124]. Так как в настоящей работе при расчетах получается $n = 0.3$, то можно предположить о преобладании зернограницной диффузии при спекании образца. Отсюда мы видим значение энергии активации почти в два раза ниже по сравнению с E_a , рассчитанной с использованием диффузионных моделей Яндера и Гинстлинга-Броунштейна.

Результаты аналогичного кинетического анализа, представленные в [119] и полученные с использованием модели n -го порядка показали, что предварительное механическое измельчение синтезированного литий-цинкового ферритового порошка позволяет значительно снизить энергию активации спекания с 389 до 246 кДж/моль, которая, однако, зависит от степени превращения. При этом сам процесс спекания носил двух-стадийный характер.

Таким образом, более низкая энергия активации 143.7 кДж/моль и одностадийное спекание, наблюдаемые в данном исследовании, обусловлены более сложным составом Li-Ti-Zn-Mn феррита. Легкоплавкие добавки, введенные в небольшом количестве в синтезированный порошок, значительно интенсифицируют спекание и снижают его температуру [120]. В данной работе оксид висмута, введенный перед спеканием, ускорял уплотнение порошкового компакта в присутствии жидкой фазы и повышал диффузионную подвижность ионов по поверхности кристалла. Вследствие этого моделирование n -го порядка и выявило диффузию по границам зерен при спекании феррита.

3.3.2 Кинетический анализ процессов спекания литий-титан-цинк-марганцевых ферритов с добавкой ZrO_2

Кинетический анализ процесса спекания также был проведен для образца Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $ZrO_2(3Г)$ в количестве 0.5 вес.%. Для математического моделирования были использованы дилатометрические кривые усадки, измеренные при нескольких скоростях нагрева 2, 5 и 10 °С/мин.

Результаты кинетического анализа методом Фридмана включают графики зависимостей параметров Аррениуса от степени превращения, в нашем случае от степени усадки (рисунок 3.19а) и графическое представление кривой Фридмана (рисунок 3.19б), представленной функцией $\log(da/dt) = f(1000/T)$. Как было показано выше, анализ по Фридману дает оценить кинетические параметры, но не предоставляет возможности получить кинетическую модель реакции.

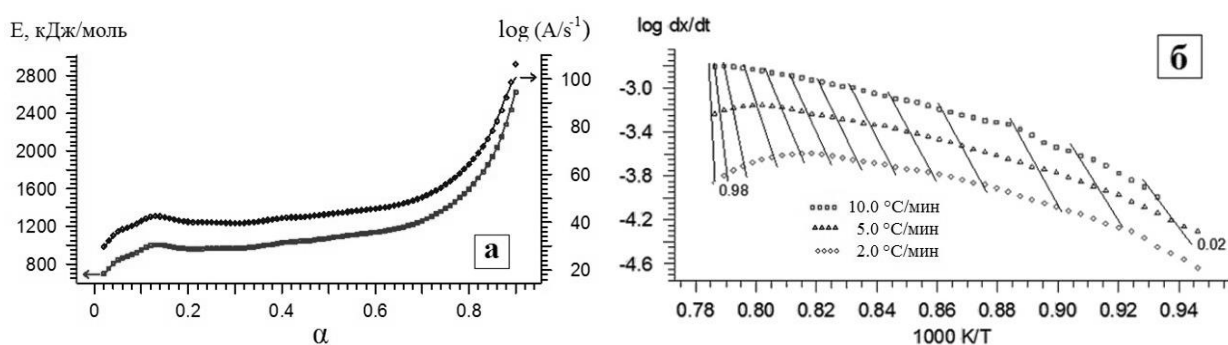


Рисунок 3.19 – Результаты оценки кинетических параметров методом Фридмана для Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $ZrO_2(3Г)$

Зависимости параметров Аррениуса от степени превращения оценивали в диапазоне $\alpha = 0 - 0.9$ (рисунок 3.19а). Из графика видно, что параметры изменяются во всем диапазоне степени превращения, что говорит о многостадийности процесса спекания. Средние значения данных параметров можно использовать в дальнейшем в качестве предварительной оценки параметров Аррениуса при моделировании кривых усадки с помощью многовариантной нелинейной регрессии. Такой подход позволяет оценить кинетические параметры термического спекания для поиска наиболее подходящей кинетической модели и оптимальных кинетических параметров для термического спекания многокомпонентного феррита. Результаты анализа по Фридману, приведенные на рисунке 3.19б, также несут полезную информацию о природе происходящих при спекании феррита процессов. Из графика видно, что наклон экспериментальных кривых (показано экспериментальными точками) ниже наклона изоконверсионных линий (сплошные линии) при небольших степенях превращения. Это является определенным признаком наличия диффузионной реакции при спекании феррита. Поэтому при моделировании с помощью многовариантной нелинейной регрессии в первую очередь рассматривались диффузионные модели, приведенные в разделе 3.3.1.

Анализ показал, что экспериментальные точки процесса уплотнения, полученные для исследуемого образца можно описать с помощью одностадийного механизма спекания. Кинетические параметры, полученные при моделировании приведены в таблице 3.7. Из данных таблицы видно, что приемлемый результат, то есть с высоким значением коэффициента корреляции, можно получить применив как формально кинетический (модель-независимый) подход, так и физическую модель процесса.

Таблица 3.7 – Кинетические параметры процесса спекания феррита с ZrO_2

Модель	$\log A$	E_a , кДж/моль	n	Коэффициент корреляции
Диффузионная модель				
Модель Яндера	9.4 ± 0.2	317.3 ± 3.8	-	0.9997
Модель Гинстлинга-Броунштейна	8.9 ± 0.1	305.1 ± 3.1	-	0.9996
Реакция n -го порядка				
Реакции $n^{\text{го}}$ порядка	2.2 ± 0.1	132.7 ± 3.4	0.39	0.9991

Однако наилучшие результаты моделирования между экспериментальными кривыми и выбранными моделями были получены при выборе диффузионной модели Яндера с коэффициентом корреляции 0.9994.

Результаты данного моделирования представлены на рисунке 3.20 расчетными кривыми.

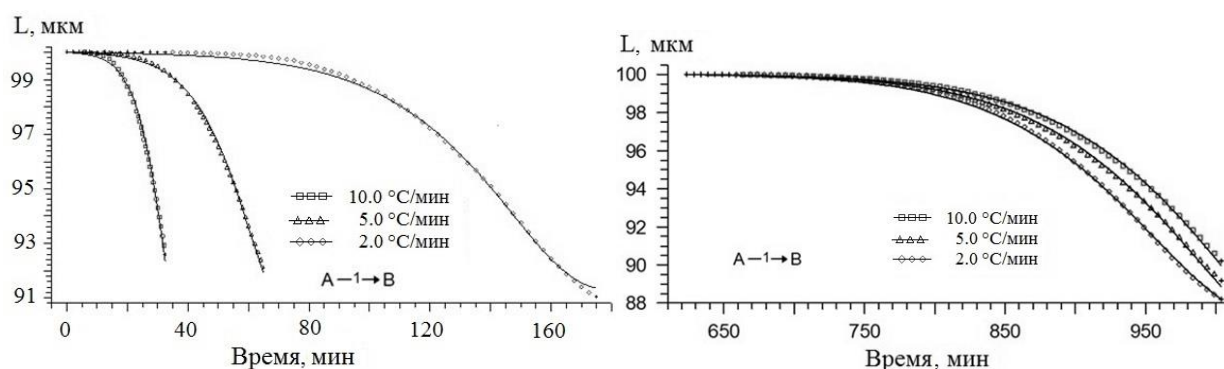


Рисунок 3.20 – Результаты моделирования процесса спекания Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 при использовании модели Яндера (символы – экспериментальные точки, сплошные линии – расчетные кривые)

Известно, что модель Яндера применима к диффузионным процессам и подходит для описания кинетики процессов в порошкообразных системах со сферической формой частиц [121]. Однако моделирование с использованием модели Гинстлинга-Броунштейна, которая является модифицированной моделью Яндера, привело к схожим кинетическим параметрам. Можно заметить, что значения энергии активации, полученные при моделировании с помощью обеих диффузионных моделей, хорошо согласуются с литературными данными для

феррита цинка $ZnFe_2O_4$ [122], где энергия активации составила (200–475) кДж/моль.

В то же время, как было замечено выше, характер диффузионного процесса можно оценить по величине n используя формально-кинетический подход. Согласно литературным данным значения n , равные 0.33 и 0.5, соответствуют протеканию диффузии по границам зерен и объемной диффузии соответственно. В нашей работе моделирование с помощью уравнения n -го порядка привело к значению n , равному 0.39, что соответствует вкладу обоих диффузионных процессов при спекании феррита. При этом энергия активации процесса почти в два раза ниже по сравнению с E_a , полученной с использованием рассмотренных выше диффузионных моделей.

В целом результаты показали, что параметры Аррениуса в модели спекания, полученные для феррита, содержащего диоксид циркония ниже, чем для чистого Li-Ti-Zn-Mn. Таким образом, введение малых количеств ZrO_2 в синтезированный ферритовый порошок облегчает процесс спекания феррита и тем самым позволяет получить более плотную ферритовую керамику.

3.4 Исследование микроструктурных свойств ферритовой керамики с добавкой ZrO_2

3.4.1 Рентгенофазовый анализ ферритовой керамики

На рисунке 3.21 представлена рентгенограмма спеченного Li феррита. Феррит $LiFe_5O_8$ характеризуется присутствием упорядоченной шпинельной фазы, поскольку отмеченные отражения при $2\theta \approx 15^\circ$, 23° и 26° соответствуют α - $LiFe_5O_8$. Параметр решетки Li феррита составляет 8.33 Å.

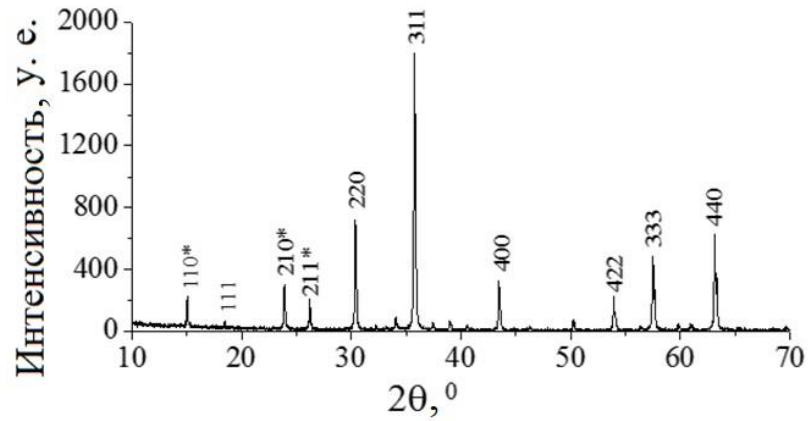


Рисунок 3.21 – Рентгенограмма Li ферритовой керамики

На рисунке 3.22 представлена рентгенограмма спеченного многокомпонентного Li-Ti-Zn-Mn феррита. Кристаллическая структура такого феррита представляет собой однофазную шпинель с параметром решетки 8.3595 Å.

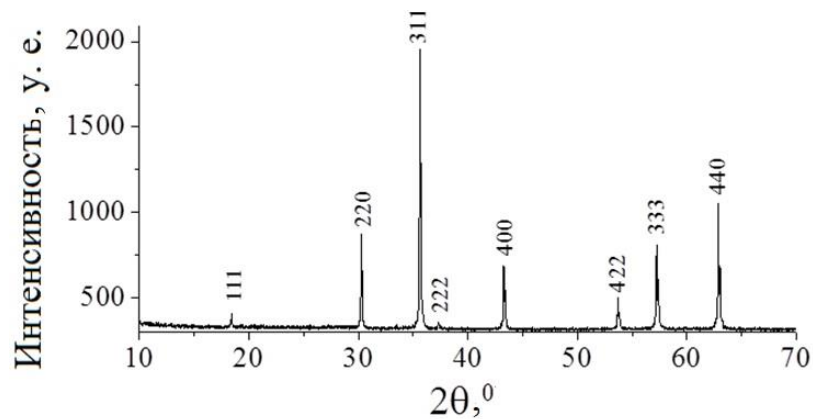


Рисунок 3.22 – Рентгенограмма Li-Ti-Zn-Mn ферритовой керамики

Таким образом, рентгенофазовый анализ не выявил нарушения в фазовом составе ферритов после их спекания при выбранных температурно-временных режимах в соответствии со схемами спекания, представленными на рисунках 2.1 и 2.2.

Для керамических образцов литиевого и многокомпонентного литиевого феррита с различным содержанием диоксида циркония, полученного плазмохимическим методом, также были получены рентгенограммы. Рентгенограммы указывают на основное присутствие шпинельных фаз,

соответствующих Li ферриту (рисунок 3.23) и Li-Ti-Zn-Mn ферриту (рисунок 3.24). Параметры решетки для каждого образца приведены в таблице 3.8.

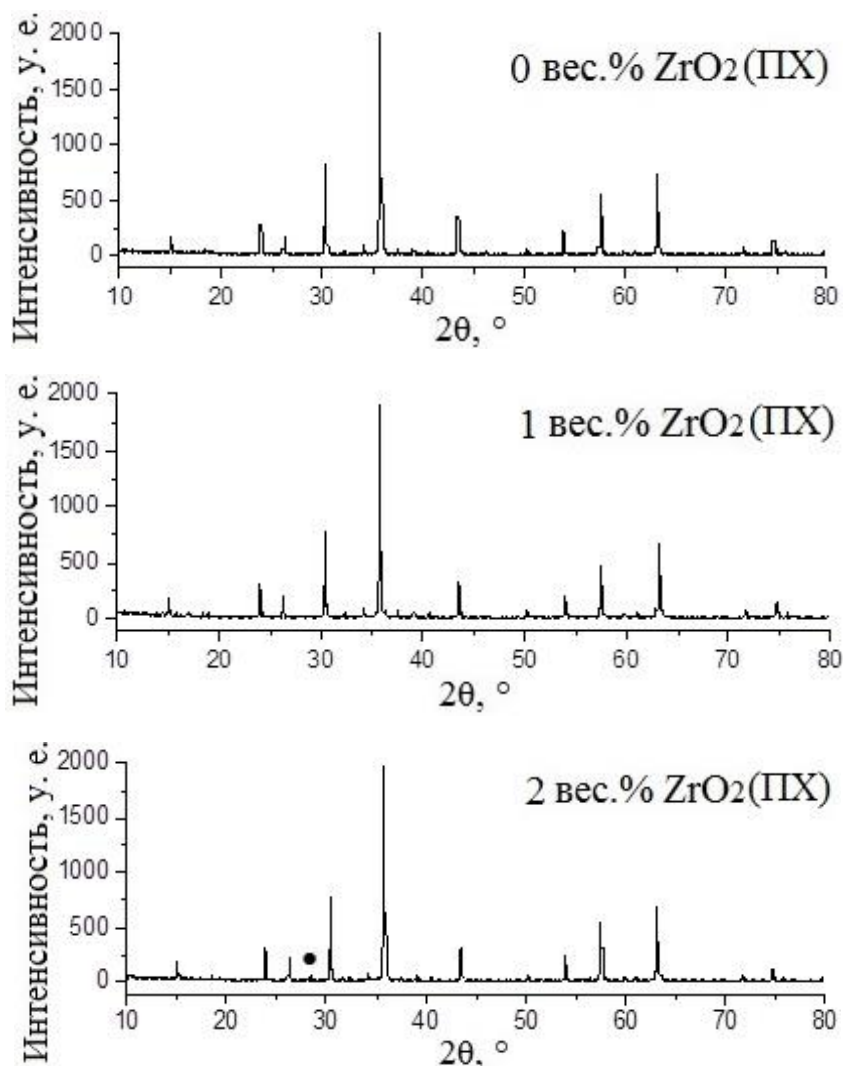


Рисунок 3.23 – Рентгенограмма Li ферритовой керамики с содержанием ZrO₂(PIX) в количестве 0, 1 и 2 вес.% (• – *m*-ZrO₂)

Для исследуемых ферритов с небольшим количеством добавки ZrO₂ (до 1 вес.%) проведение рентгенофазового анализа затруднено. РФА не регистрирует столь малое количество диоксида циркония в феррите, что обусловлено пределами погрешности эксперимента и точностью измерения прибора. Однако когда содержание ZrO₂ в феррите становится больше 1 вес.% пики низкой интенсивности, соответствующие фазе диоксида циркония с моноклинной структурой, можно обнаружить на рентгенограммах для Li феррита (рисунок 3.23) и Li-Ti-Zn-Mn ферритов (рисунок 3.24). На рентгенограмме в

диапазоне углов $28.1\text{--}28.4^\circ$, соответствующих фазе ZrO_2 , хорошо видно, что интенсивность этих пиков увеличивается с увеличением содержания ZrO_2 .

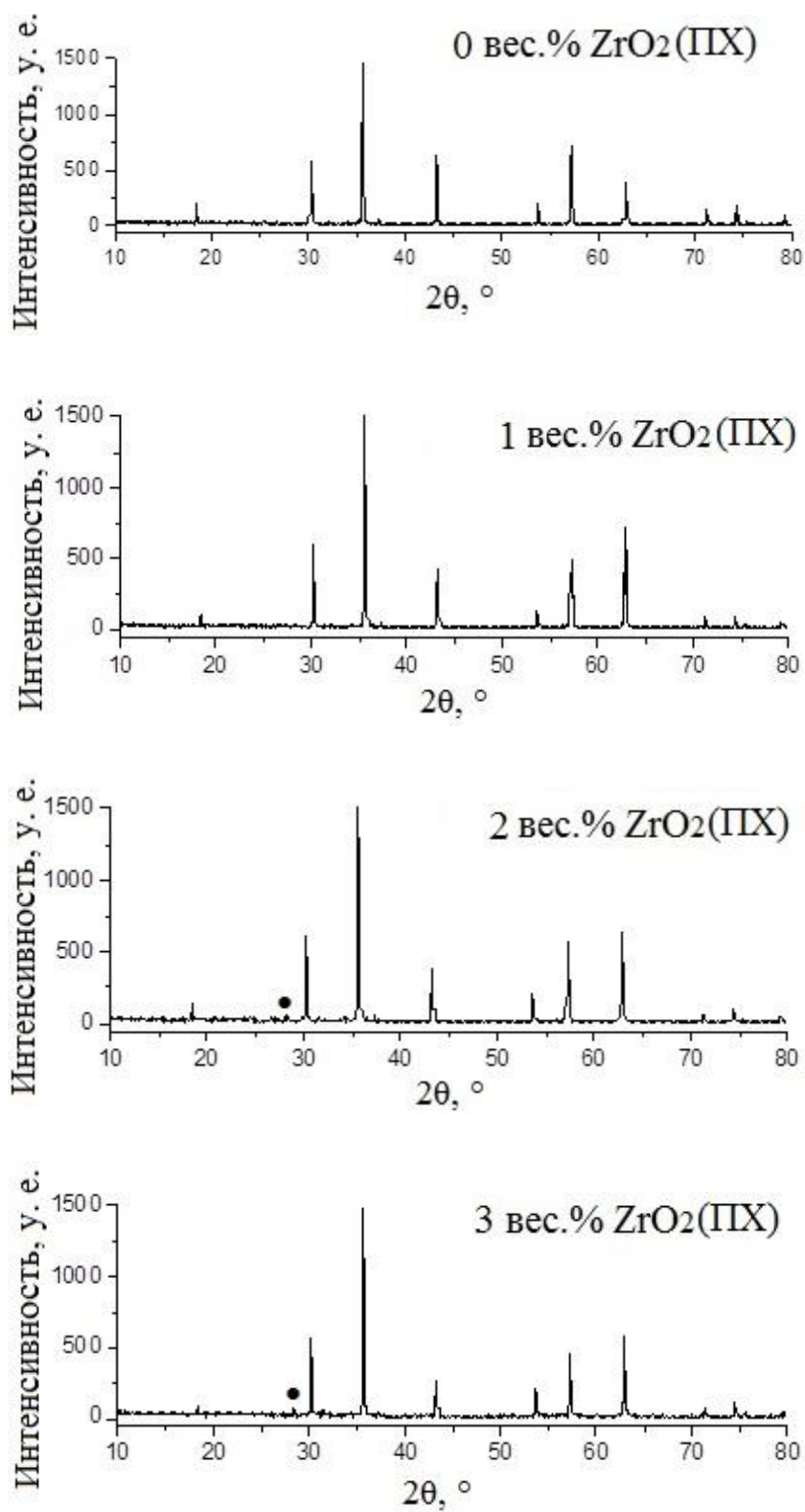


Рисунок 3.24 – Рентгенограмма Li-Ti-Zn-Mn ферритовой керамики с содержанием ZrO_2 (IIХ) в количестве 0, 1, 2 и 3 вес.% (● – $m\text{-ZrO}_2$)

На рисунке 3.25 приведены рентгенограммы для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с содержанием добавки ZrO_2 , полученной золь-гель методом. На рентгенограммах Li-Ti-Zn-Mn феррита также можно заметить пики низкой интенсивности в диапазоне углов $28.1-28.4^\circ$, когда содержание $ZrO_2(ЗГ)$ в феррите становится больше 1 вес.%.

Параметры решетки для данных образцов приведены в таблице 3.8. Можно заметить, что параметр решетки ферритов с добавкой ZrO_2 , полученной плазмохимическим способом, постоянно увеличивается с повышением содержания добавки. Для образцов с ZrO_2 , полученного золь-гель способом, параметр решетки возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и затем не меняется в пределах погрешности.

Таблица 3.8 – Параметры решетки ферритовой керамики с добавкой ZrO_2

Образец	Содержание ZrO_2 , вес. %	Параметр решетки, Å
Li феррит- $ZrO_2(ПХ)$, $T_{сп}=1050^\circ\text{C}$	0	8.3300
	1	8.3305
	2	8.3309
Li феррит- $ZrO_2(ПХ)$, $T_{сп}=1100^\circ\text{C}$	0	8.3300
	1	8.3306
	2	8.3310
Li-Ti-Zn-Mn феррит- $ZrO_2(ПХ)$	0	8.3595
	0.5	8.3633
	1	8.3640
	2	8.3675
	3	8.3697
Li-Ti-Zn-Mn феррит- $ZrO_2(ЗГ)$	0	8.3595
	0.1	8.3680
	0.2	8.3680
	0.5	8.3670
	1	8.3670
	2	8.3680

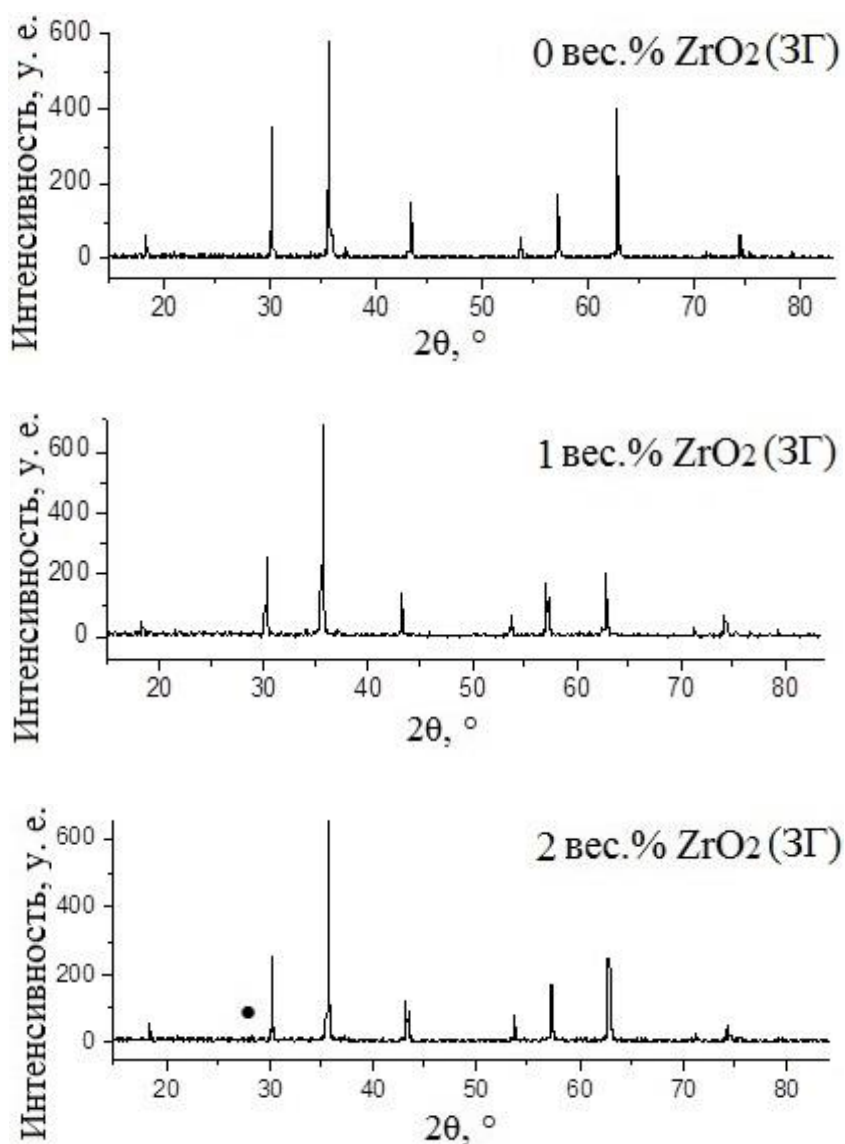


Рисунок 3.25 – Рентгенограмма Li-Ti-Zn-Mn ферритовой керамики с содержанием ZrO_2 (3Γ) в количестве 0, 1 и 2 вес.% (• – *m*- ZrO_2)

Таким образом, на основании данных, приведенных в таблице 3.8, можно сделать вывод, что введение микрокомпонента ZrO_2 приводит к нарушению кристаллической решетки ферритов.

3.4.2 Исследование микроструктуры ферритовой керамики сканирующей электронной микроскопией

На рисунке 3.26 представлены микрофотографии поверхности спеченных при температуре $1050^\circ C$ образцов Li феррита с различным содержанием ZrO_2 (ПХ).

Микроструктура Li феррита без добавки характеризуется зернами в форме многогранников размерами около 5 мкм, распределенными в матрице из мелких зерен размером (0.5–2) мкм.

Значительная вариация наблюдалась в микроструктуре ферритов с добавкой ZrO_2 (ПХ). При исследовании микрофотографий этих образцов обнаружилось, что средний размер частиц (D) уменьшается с повышением концентрации добавки. Образцы с содержанием ZrO_2 обладают более однородной микроструктурой, средний размер зерна для данных образцов составляет (1.4-1.5) мкм. При этом мелкие частицы диоксида циркония равномерно распределяются преимущественно вдоль границ зерен феррита.

На рисунке 3.26 представлены также микрофотографии поверхности образцов Li феррита с содержанием ZrO_2 в количестве 1 и 2 вес.%, спеченного при более высокой температуре 1100°C. Образцы имеют зернистую микроструктуру с мелкими частицами диоксида циркония, окружающими зерна. Формирование микроструктуры рассматриваемых образцов носит схожий характер с образцами, спеченными при температуре 1050°C. С увеличением содержания добавки ZrO_2 структура образцов становится более мелкозернистой и менее пористой.

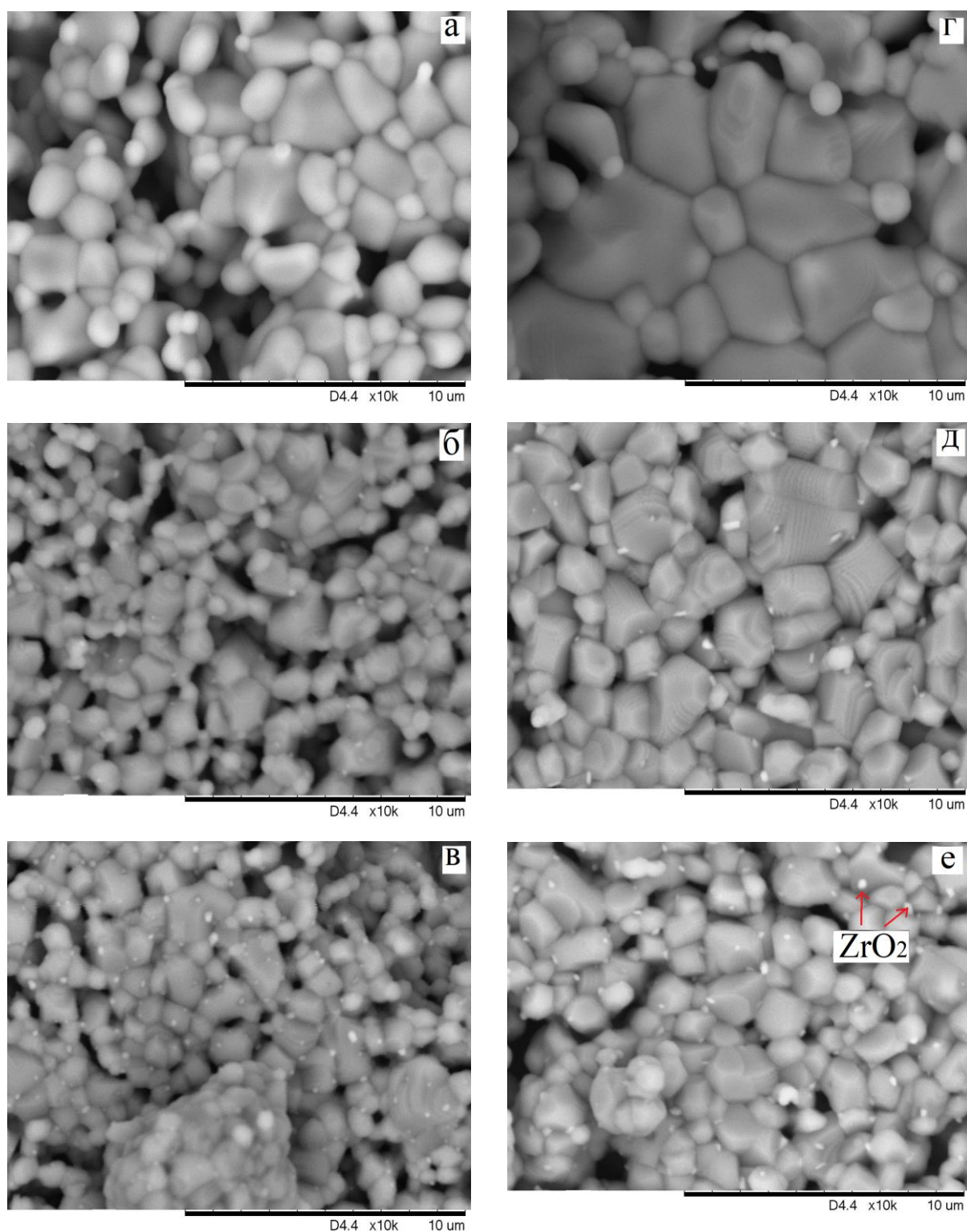


Рисунок 3.26 – СЭМ изображение спеченного при 1050 °С (а, б, в) и 1100 °С (г, д, е) Li феррита, содержащего ZrO_2 (ПХ) в количестве 0 вес.% (а, г), 1 вес.% (б, д) и 2 вес.% (в, е)

В таблице 3.9 приведены структурные характеристики Li феррита с различным содержанием диоксида циркония.

Таблица 3.9 – Структурные характеристики Li феррита с добавкой ZrO₂(ПХ)

	T=1050°C			T=1100°C		
	0	1	2	0	1	2
Содержание ZrO ₂ , вес.%	0	1	2	0	1	2
D, мкм	2.5	1.5	1.4	2.7	1.6	1.5
Q±0.1, %	16.9	14.4	13.4	16.3	14.6	13.2

Средний размер зерна значительно уменьшается с увеличением содержания ZrO₂(ПХ) не зависимо от температуры спекания феррита. Также приведенные значения показывают, что введение диоксида циркония приводит к незначительному понижению пористости.

На рисунке 3.27 представлены микрофотографии поверхности Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием добавки ZrO₂(ПХ). Все образцы имеют поликристаллическую структуру с хорошо сформированными границами зерен. Микроструктура феррита представлена в основном зернами многогранниками.

Образцы Li-Ti-Zn-Mn феррита по сравнению с образцами Li-феррита имеют большую плотность (по данным таблицы 3.10) за счет оксида висмута, входящего в состав синтезированного Li-Ti-Zn-Mn порошка. Как видно из микрофотографий поверхности образцов (рисунок 3.27), оксид висмута образует жидкую фазу и концентрируется на границах зерен, что способствует уплотнению феррита при его спекании. Также на поверхности зерен феррита можно увидеть частицы диоксида циркония, когда его содержание в образце становится выше 0.5 вес.%.

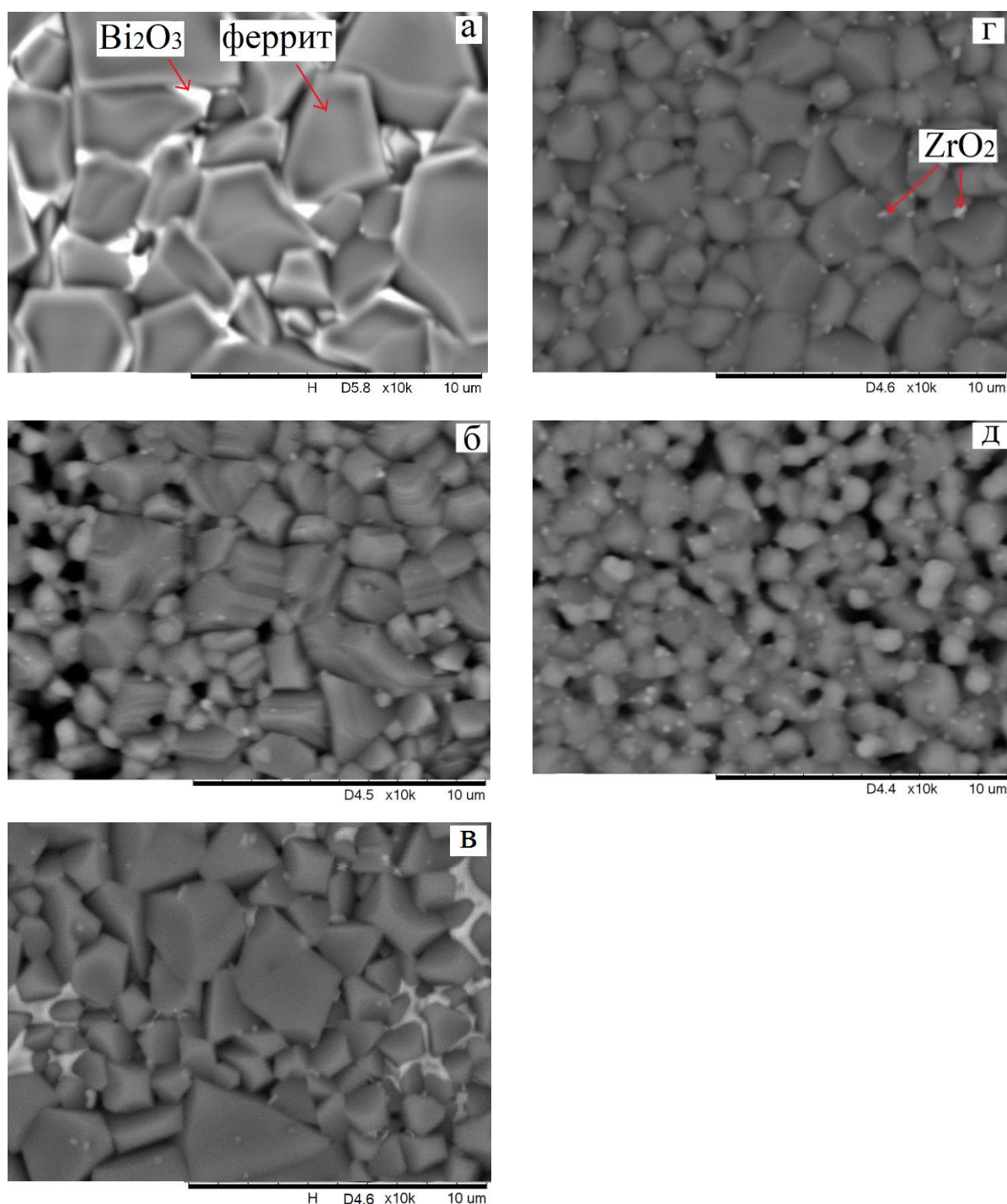


Рисунок 3.27 – СЭМ изображение поверхности спеченного при 1010°C Li-Ti-Zn-Mn феррита, содержащего $ZrO_2(PIH)$ в количестве 0 вес.% (а), 0.5 вес.% (б), 1 вес.% (в), 2 вес.% (г) и 3 вес.% (д)

В таблице 3.10 представлены структурные характеристики Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $ZrO_2(PIH)$. Средний размер зерна, как и в Li феррите, уменьшается с увеличением добавки $ZrO_2(PIH)$. Таким образом, можно сделать

вывод, что добавление плазмохимического ZrO_2 предотвращает чрезмерный рост зерен в ферритах во время спекания.

Таблица 3.10 – Структурные характеристики Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ПХ)

Содержание ZrO_2 , вес.%	0	0.5	1	2	3
D, мкм	2.4	2.2	2.1	1.9	1.6
$Q \pm 0.1$, %	4.5	4.5	4.5	4.5	13.9

Пористость образцов практически не изменяется при содержании добавки до 2 вес.%. При достижении концентрации ZrO_2 (ПХ) 3 вес.% наблюдается значительное увеличение пористости.

На рисунке 3.28 представлены микрофотографии поверхности Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием добавки ZrO_2 (ЗГ). Формирование микроструктуры данного феррита носит схожий характер с формированием микроструктуры Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ПХ).

Как видно из рисунков и результатов, представленных в таблице 3.11, у Li-Ti-Zn-Mn феррита также наблюдается тенденция снижения размера зерна с увеличением содержания добавки диоксида циркония. Пористость образцов с увеличением содержания диоксида циркония до 1 вес.% несколько снижается. Когда содержание ZrO_2 (ЗГ) достигает 2 вес.% наблюдается рост пористости Li-Ti-Zn-Mn феррита.

Таблица 3.11 – Структурные характеристики Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ЗГ)

Содержание ZrO_2 , вес.%	0	0.1	0.2	0.5	1	2
D, мкм	3.7	3.6	3.1	2.6	1.7	1.5
$Q \pm 0.1$, %	4.3	4.2	4.1	4.0	4.1	8.5

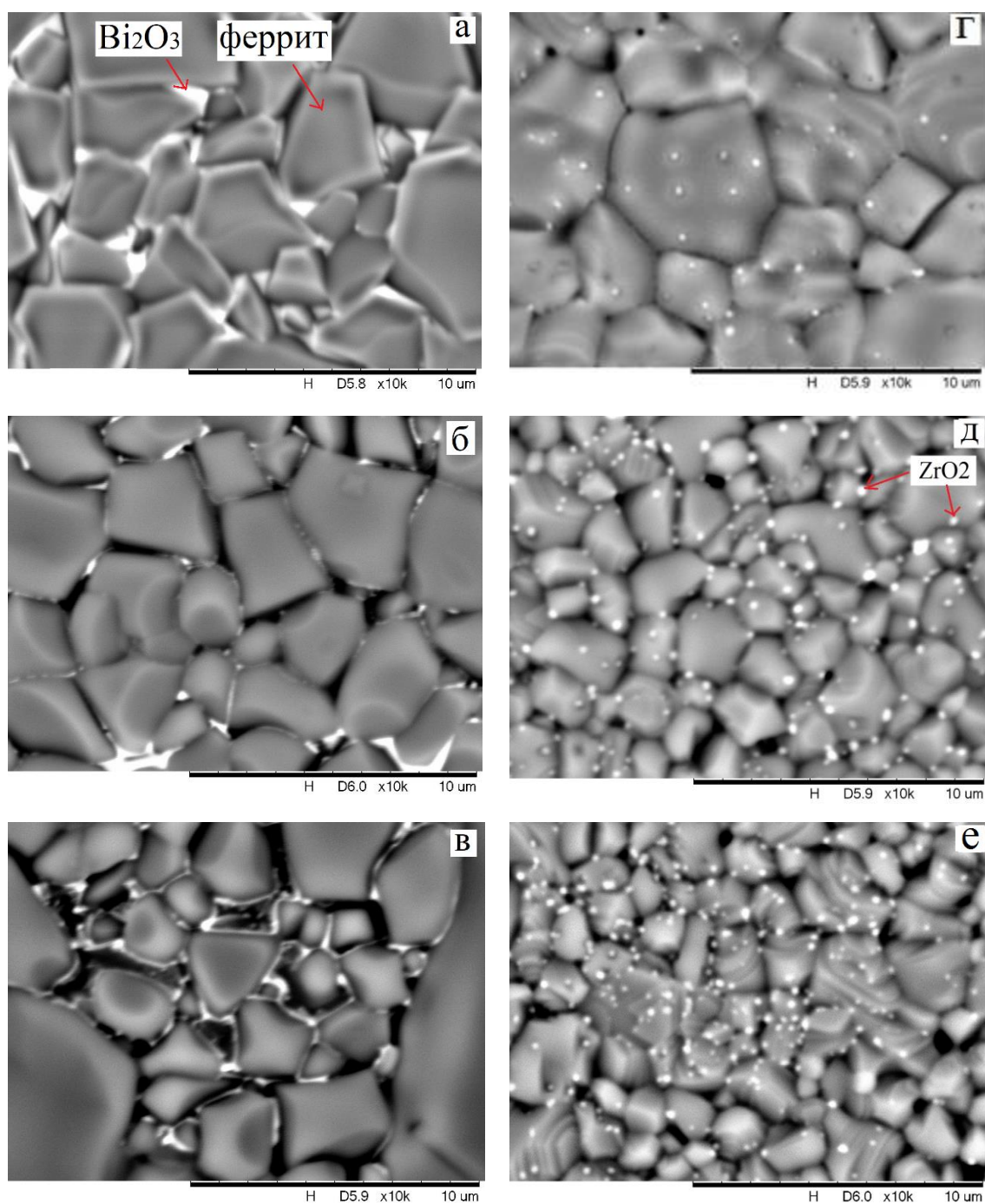


Рисунок 3.28 – СЭМ изображение поверхности Li-Ti-Zn-Mn феррита, содержащего $ZrO_2(3Г)$ в количестве 0 вес.% (а), 0.1 вес.% (б), 0.2 вес.% (в), 0.5 вес.% (г), 1 вес.% (д) и 2 вес.% (е)

В образцах с низким содержанием $ZrO_2(3Г)$ хорошо просматривается оксид висмута, который, как было уже отмечено выше, при спекании образует жидкую фазу и концентрируется на границах зерен (рисунок 3.28). В таких образцах визуально $ZrO_2(3Г)$ не наблюдается, по-видимому, вследствие незначительного его содержания. Частицы диоксида циркония хорошо просматриваются на

поверхности зерен феррита, когда содержание добавки $ZrO_2(3\Gamma)$ в образце достигает 0.5 вес.% и выше. Когда концентрация диоксида циркония в образце составляет 1 вес.% и более, наблюдается значительное уменьшение среднего размера зерна феррита, микроструктура становится более однородной, отсутствует большой разброс по размеру зерен. Однако при введении $ZrO_2(3\Gamma)$ более 1 вес.% наблюдается значительная межзеренная пористость.

Таким образом, результаты показали схожий характер влияния обоих видов добавок ZrO_2 на процесс спекания ферритов, заключающийся в уменьшении среднего размера зерна и изменению пористости образцов.

Выводы по главе 3

1. С помощью рентгенофазового и термического анализов изучено влияние предварительной обработки 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. Установлено, что использование механического измельчения смесей реагентов приводит 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. С помощью метода термомагнитометрии показано, что выбранный температурно-временной режим синтеза обеспечивает получение ферритов с исследуемым фазовым составом.

2. Изучено влияние разных режимов механического измельчения в шаровой мельнице синтезированных ферритовых порошков $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$ на процесс спекания ферритовой керамики. На основании данных дилатометрии показано, что энерганапряженность механического измельчения, зависящая от скорости вращения барабанов шаровой мельницы и размера используемых шаров, влияет на уплотнение ферритовых порошков во время спекания. При небольших скоростях вращения барабанов 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. Данные дилатометрического анализа показали, что введение диоксида циркония в синтезированный ферритовый порошок влияет на уплотнения ферритовых образцов. Показано, что 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 [123].

4. На основе математического моделирования дилатометрических данных был произведен кинетический анализ с целью определения параметров спекания феррита. Показано, что приемлемый результат, то есть с высоким значением коэффициента корреляции, можно получить применив при моделировании физические диффузионные модели. При этом введение малых количеств ZrO_2 в ферритовый порошок уменьшает параметры Аррениуса в кинетической модели [124].

5. Данные рентгенофазового анализа показали, что в образцах с добавкой диоксида циркония, полученного плазмохимическим способом, параметр решетки постоянно увеличивается с повышением содержания ZrO_2 в ферритах. В образцах многокомпонентного литиевого феррита, содержащих ZrO_2 , полученный золь-гель способом, параметр решетки возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и затем не меняется в пределах погрешности. Полученные результаты свидетельствуют о возможном частичном нарушении кристаллической решетки ферритов [123].

6. Установлено, что 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. Показано, что увеличение содержания добавки ZrO_2 в исследуемых ферритах приводит к снижению среднего размера зерна спеченной керамики [123,125].

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТОВ С ДОБАВКОЙ ZrO_2

В данной главе представлены результаты исследования влияния добавки ZrO_2 , полученной, как плазмохимическим, так и золь-гель способами, на электромагнитные и механические свойства литиевых и литий-титан-цинк-марганцевых ферритов.

Экспериментальные образцы были приготовлены в соответствии со схемами, приведенными во второй главе. Перед проведением спекания образцы компактировались на гидравлическом прессе для придания образцам необходимой формы для исследования электромагнитных и механических характеристик, включающих удельную электрическую проводимость, температуру Кюри, намагниченность насыщения, начальную и комплексные магнитные проницаемости, микротвердость. Методики определения перечисленных характеристик подробно изложены во второй главе.

4.1 Микротвердость ферритовой керамики

Микротвердость образцов определялась методом Виккерса на тщательно отполированной поверхности спеченных образцов. Полученные параметры микротвердости для Li-ферритов с содержанием ZrO_2 (ПХ), изготовленных при разной температуре спекания приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Микротвердость Li феррита

ZrO_2 (ПХ), вес.%	0	1	2
$T_{сп}=1050^{\circ}C$			
H_V , кг/мм ²	301	192	179
$T_{сп}=1100^{\circ}C$			
H_V , кг/мм ²	347	403	479

Проведенные исследования показали, что на микротвердость Li феррита влияет как режим спекания, так и количество введенной добавки. Так у образцов изготовленных при температуре 1050°C наблюдается значительное снижение микротвердости с увеличением содержания диоксида циркония. Однако, увеличение температуры спекания на 50°C может значительно повысить микротвердость феррита. При этом микротвердость образцов, спеченных при температуре 1100°C будет увеличиваться с повышением содержания добавки ZrO₂(ПХ). Как видно из представленных данных для получения наиболее твердых образцов необходима температура спекания 1100°C. Также повысить твердость Li феррита на 38% можно путем введения в состав диоксида циркония в количестве 2 вес.%.

Измеренные значения микротвердости для Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO₂ (ПХ) и ZrO₂ (ЗГ) приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Микротвердость Li-Ti-Zn-Mn феррита

Образец	Содержание ZrO ₂ , вес.%	H _v , кг/мм ²
Li-Ti-Zn-Mn феррит– ZrO ₂ (ПХ)	0	506
	0.5	561
	1	592
	2	633
	3	324
Li-Ti-Zn-Mn феррит– ZrO ₂ (ЗГ)	0	506
	0.1	694
	0.2	743
	0.5	768
	1	803
	2	762

Для исследованных образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита было обнаружено, что микротвердость увеличивается с повышением содержания добавки ZrO₂(ПХ) от 0.5 до 2 вес.% и ZrO₂ (ЗГ) от 0.1 до 1 вес.% . Когда содержание микрокомпонента ZrO₂(ПХ) достигает 3 вес.%, а ZrO₂(ЗГ) 2 вес.%, микротвердость Li-Ti-Zn-Mn

феррита значительно снижается. Такое ухудшение микротвердости образцов может быть связано, как следует из результатов 3 главы, с высокой пористостью таких образцов.

4.2 Объемная электрическая проводимость литиевой ферритовой керамики с различным содержанием плазмохимического ZrO_2

В работе был проделан целый ряд экспериментов для достаточно подробного изучения электропроводности литиевой ферритовой керамики, уделяя непосредственно внимание анализу энергии активации электропереноса. Для достоверности проведенных исследований был проведен комплекс повторяющихся измерений и определена погрешность измерения.

Температурные зависимости тока объемной проводимости (I) литиевого феррита строились по результатам измерения образца от комнатной температуры до 300°C . В работе использовался двухзондовый метод сопротивления растекания, методика которого подробно изложена во второй главе.

Образцы Li феррита были спечены при температурах 1050 и 1100 $^\circ\text{C}$. На рисунках 4.1–4.4 представлены температурные зависимости тока объемной проводимости для литиевого феррита без добавки и с содержанием диоксида циркония в количестве 1 и 2 вес.%. Измерения проводились, как на поверхности образцов (рис. 4.1 и 4.3), так и на глубине 300 мкм (рис. 4.2 и 4.4). Для построения температурных зависимостей на глубине образца была проведена вручную сошлифовка слоя в 300 мкм с помощью мелкодисперсного порошка Al_2O_3 .

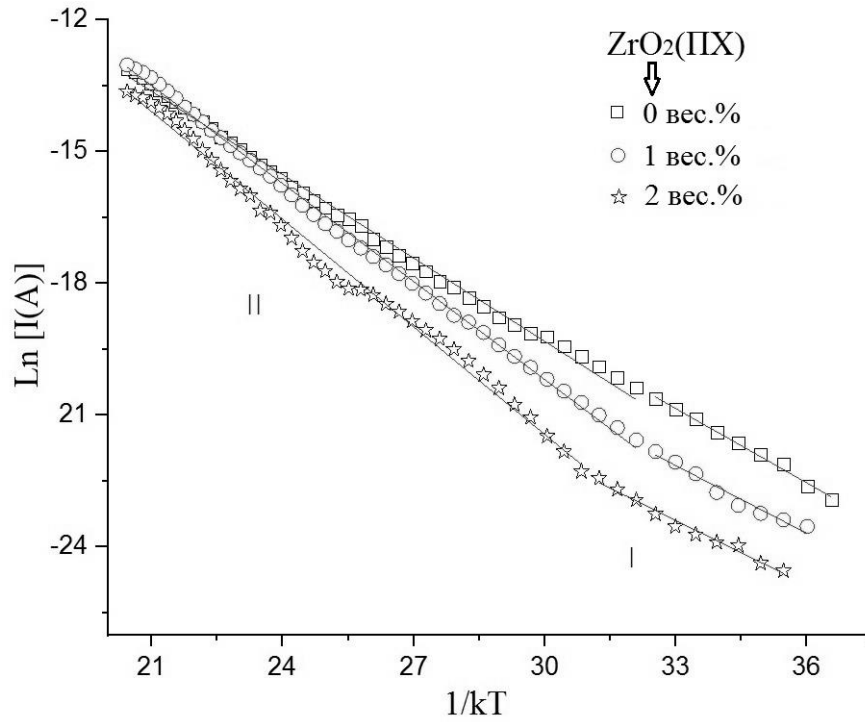


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости тока объемной проводимости на поверхности образцов Li-феррита, спеченного при 1050°C

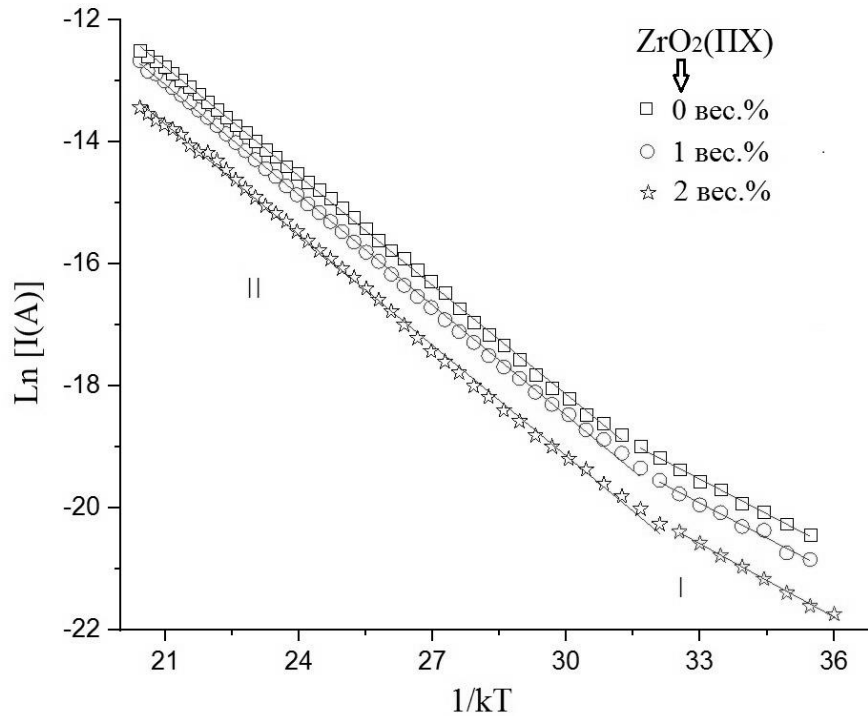


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости тока объемной проводимости, измеренные на глубине 300мкм образцов Li-феррита, спеченного при 1050°C

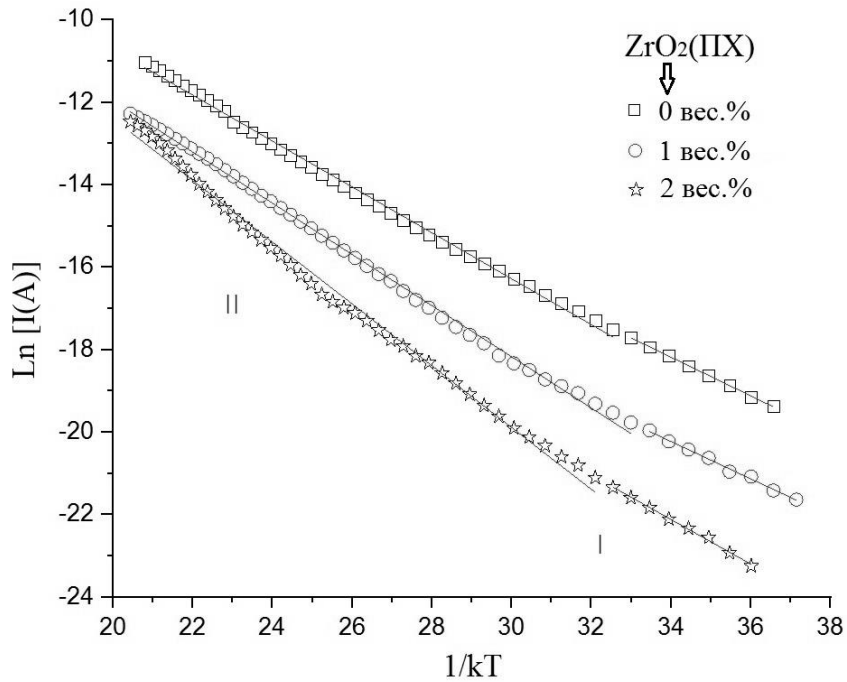


Рисунок 4.3 – Температурные зависимости тока объемной проводимости на поверхности образцов Li-феррита, спеченного при 1100°C

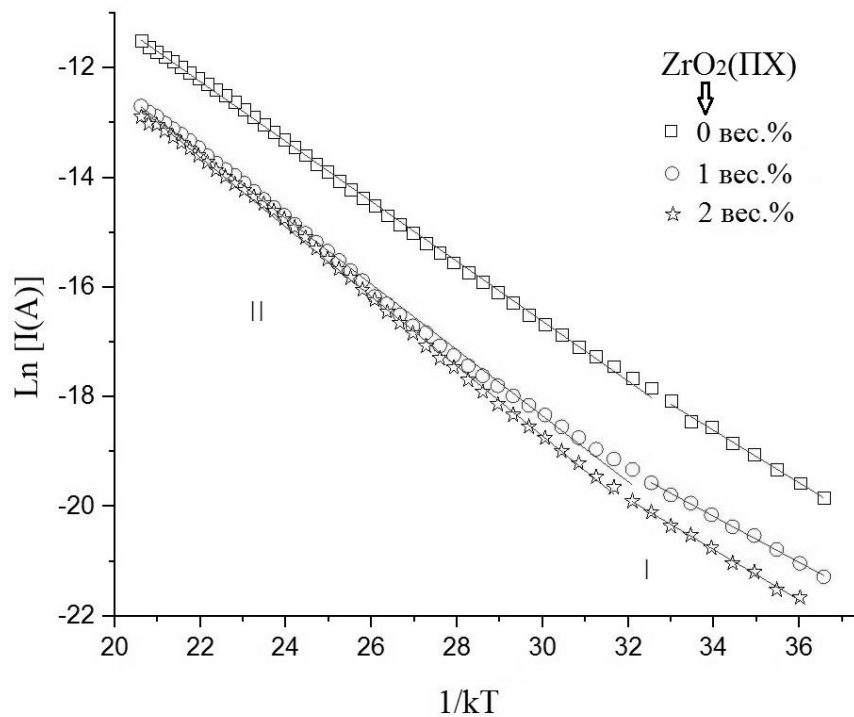


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости тока объемной проводимости, измеренные на глубине 300мкм образцов Li-феррита, спеченного при 1100°C

Приведенные температурные кривые имеют линейную зависимость в логарифмических координатах $\ln(I)=f(1/kT)$. Электропроводность изучаемого феррита возрастает по мере роста температуры образца, что указывает на полупроводниковые свойства исследуемого феррита. Однако наклон линейных кривых изменяется при определенной температуре, равной $\sim (90\pm 15)^\circ\text{C}$, что может указывать на изменение механизма проводимости.

Подобные переходы наблюдались рядом исследователей в различных ферритовых системах [126,127]. Авторы публикаций указывают на то, что температура, при которой наблюдается переход, может быть связана с температурой Кюри исследуемого феррита. В результате такого перехода появляются две области (парамагнитная и ферромагнитная), которым соответствует своя энергия активации. Причем обычно E_a парамагнитной области выше, чем E_a ферромагнитной области. Мы измерили температуру Кюри для наших образцов, значения которых приведены ниже. Оказалось, что она выше для всех исследуемых в работе ферритовых образцов, чем используемый температурный диапазон при измерении проводимости. Соответственно, можно полагать, что изменение угла наклона кривых в области температур $(90\pm 15)^\circ\text{C}$ (рисунок 4.1-4.4) связано с изменением механизма проводимости.

Таким образом, полученные в работе кривые изменения тока проводимости от температуры можно разделить предположительно на две области для всех образцов. Результаты измерений тока электропроводности для каждой области были использованы для получения значений энергии активации (E_a). Значения E_a , рассчитанные для каждой кривой, приведены в таблице 4.3.

По результатам измерений электрической проводимости с использованием формулы (2.7) для всех образцов было найдено удельное электрическое сопротивление (ρ). Данные электрофизические параметры приведены в таблице 4.3.

В общем, из представленных данных видно, что образцы обладают высоким значением объемного удельного электрического сопротивления, что характерно

для литиевых ферритов. Как видно из таблицы 4.3, образцы с содержанием диоксида циркония обладают большими значениями энергии активации как в I, так и во II области. При этом значения E_a на поверхности образца выше, чем на глубине. Также можно заметить, что значения E_a всех исследуемых образцов выше для второй области.

Таблица 4.3 – Электрические параметры образцов Li-феррита с различным содержанием ZrO_2 (ПХ)

Содержание ZrO_2 , вес. %	На поверхности образца			На глубине 300мкм		
	ρ , МОм·см при 25 °С	$E_a \pm 0.05$, эВ		ρ , МОм·см при 25 °С	$E_a \pm 0.05$, эВ	
		I область	II область		I область	II область
$T_{сп}=1050$ °С						
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
$T_{сп}=1100$ °С						
0	0.13	0.47	0.56	0.10	0.478	0.55
1	0.88	0.45	0.62	0.78	0.419	0.60
2	4.02	0.54	0.75	0.82	0.459	0.64

Для исследования электрической проводимости ферритов важно понимать данные о природе и транспортных свойствах носителей заряда в исследуемых образцах. Как было показано из литературного обзора, для описания механизма электрической проводимости лучше всего подходит механизм проводимости, предложенный Вервеем. Данный механизм объясняет электрическую проводимость ферритов процессом перескока электронов между разно-валентными ионами, таких как Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенных в октаэдрических узлах кристаллической решетки [128-130]. Поэтому электропроводность будет зависеть от концентрации в феррите таких разно-валентных ионов.

В некоторых работах было также показано [131], что ферриты литиевой группы могут обладать не только электронной, но и ионной проводимостью, связанной с ионами лития. Соответственно, можно предположить, что изменение

угла наклона температурных зависимостей тока проводимости при $\sim (90 \pm 15)^\circ\text{C}$ (рисунки 4.1-4.4) связано с увеличением вклада ионной проводимости в общую электропроводность феррита.

Вместе с тем известно, что поликристаллический феррит можно рассматривать как совокупность низкоомных ферритовых зерен, разделенных высокоомными межзеренными прослойками. Ферритовые зерна обладают низким сопротивлением за счет большого содержания ионов Fe^{2+} . Межчастичные контакты в основном образованы при соприкосновении непроводящих окисленных во время спекания поверхностей порошинок. Поэтому, границы зерен приобретают менее проводящие свойства, и именно проводимостью этих границ, согласно модели Купса [132], будет определяться результирующее сопротивление образца после спекания. Таким образом, на объемное удельное электрическое сопротивление существенное влияние оказывает число и сечение межзеренных контактов. Следует полагать, что в мелкозернистом и пористом феррите будет наблюдаться более высокие значения ρ .

Можно заметить, что повышение температуры спекания приводит к снижению электросопротивления образцов литиевого феррита и уменьшению энергии активации проводимости. Такое снижение электросопротивления связано с увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в феррите по мере увеличения температуры спекания. К тому же, согласно приведенным в 3 главе результатам, размер зерна и плотность литиевого феррита увеличивается с температурой спекания, что также приводит к уменьшению электросопротивления образцов.

Результаты также показали, что энергия активации и объемное удельное сопротивление возрастают с повышением содержания добавки ZrO_2 , что может быть также связано с изменением микроструктуры ферритовых образцов, показывающей уменьшение среднего размера зерна с количеством введенного микрокомпонента.

4.3 Объемная электрическая проводимость Li-Ti-Zn-Mn ферритов с различным содержанием плазмохимического ZrO_2

Температурные зависимости тока объемной проводимости, измеренные после поэтапного удаления поверхностных слоев, были получены для всех образцов литиевого феррита состава $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4$. На рисунке 4.5 приведены температурные кривые для Li-Ti-Zn-Mn феррита после послойного измерения через каждые 50 мкм. Видно, что проводимость образцов увеличивается после удаления каждого последующего слоя. Таким образом, было обнаружено, что распределение электропроводности вдоль глубины образца также неоднородно, что и в случае литиевого феррита.

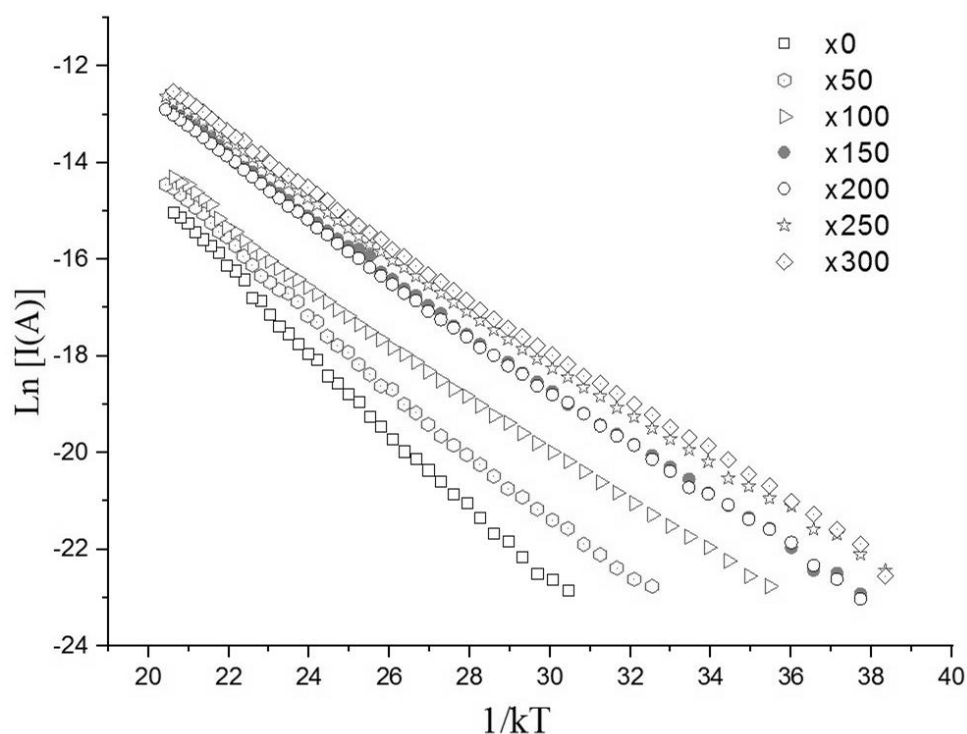


Рисунок 4.5 – Результаты послойного измерения тока объемной проводимости Li-Ti-Zn-Mn феррита

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены температурные зависимости тока объемной проводимости для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием ZrO_2 (ПХ). Измерения были проведены как на поверхности образца (рисунок 4.5), так и на глубине 300 мкм (рисунок 4.6).

Приведенные температурные кривые также имеют линейную зависимость в логарифмических координатах $\ln(I)=f(1/kT)$. Поведение кривых схоже с зависимостями, полученными для Li-феррита. При определенной температуре происходит изменения наклона кривых, так что проводимость будет характеризоваться двумя областями с разной энергией активацией, значения которых представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Электрические параметры образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием ZrO_2 (ПХ)

Содержание ZrO_2 , вес. %	$E_a \pm 0.05$, эВ			
	на поверхности		на глубине 300мкм	
	I область	II область	I область	II область
0	0.41	0.61	0.43	0.62
0.5	0.61	0.85	0.55	0.59
1	0.66	0.77	0.52	0.62
2	0.59	0.85	0.41	0.73
3	0.76	0.90	0.30	0.75

Как видно из таблицы 4.4, образцы с содержанием диоксида циркония обладают большими значениями энергии активации как в I, так и во II области. При этом значения E_a на поверхности образца выше, чем на глубине. Также можно заметить, что значения E_a всех исследуемых образцов выше для второй области.

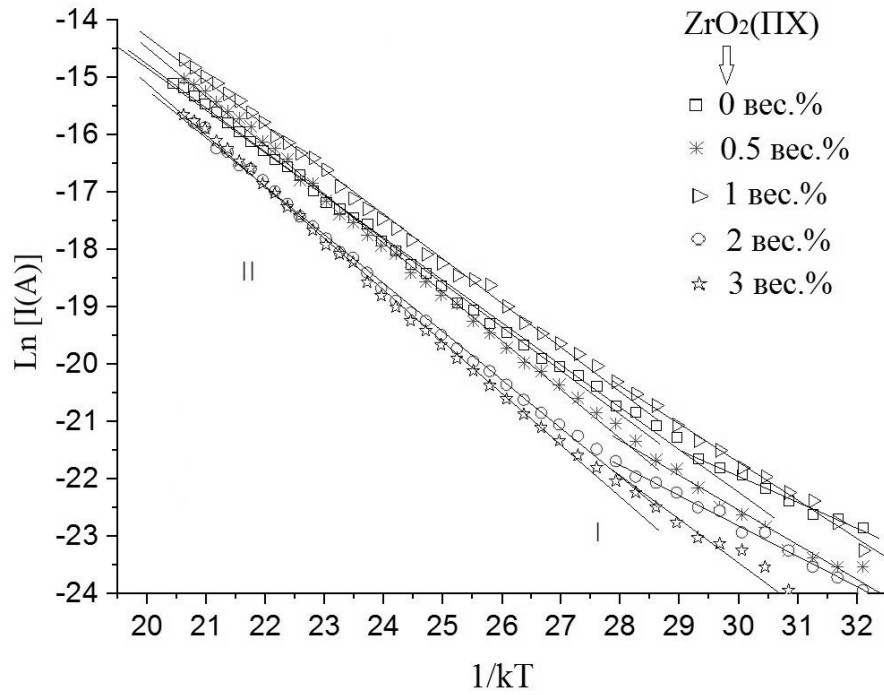


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости тока объемной проводимости, измеренные на поверхности образца Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием ZrO₂(PIX)

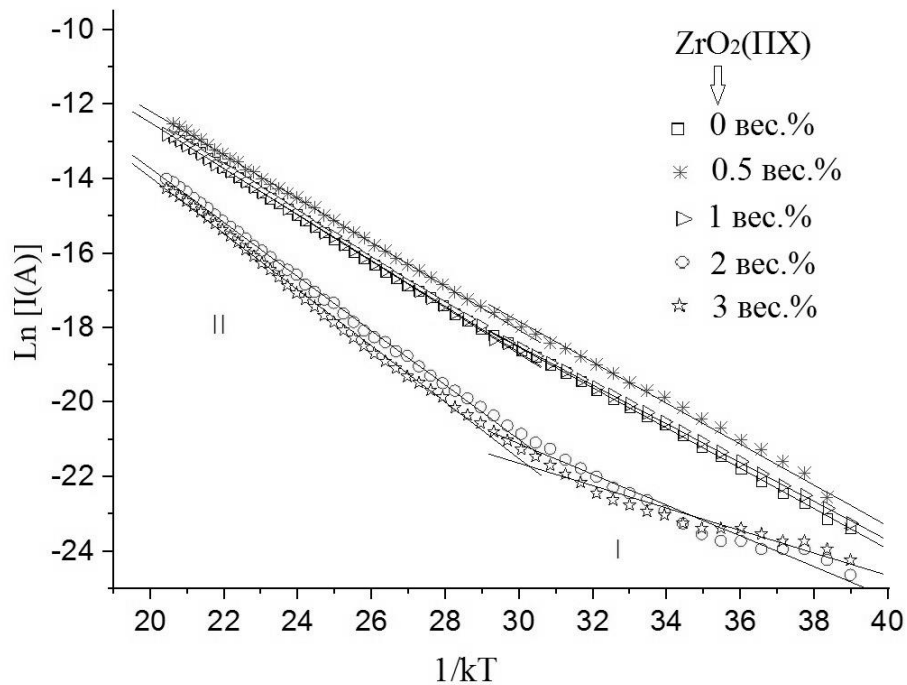


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости тока объемной проводимости на глубине 300 мкм образца Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием ZrO₂(PIX)

Как было отмечено выше, чаще всего механизм, обеспечивающий электрический транспорт в ферритах, осуществляется в результате обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . В исследуемом Li-Ti-Zn-Mn феррите электроперенос также может осуществляться с участием ионов переменной валентности как Fe^{2+} так и Mn^{2+} . Увеличение энергии активации при повышении температуры (вторая область кривой) также объясняется увеличением доли ионной проводимости в общей электропроводности ферритового образца.

По результатам послойных измерений электропроводности было рассчитано удельное электрическое сопротивление для Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ПХ) с использованием формулы (2.5). Значения ρ , рассчитанные при комнатной температуре и приведенные на рисунке 4.8, показывают в целом высокие значения, что характерно для литий-замещенного феррита такого сложного состава.

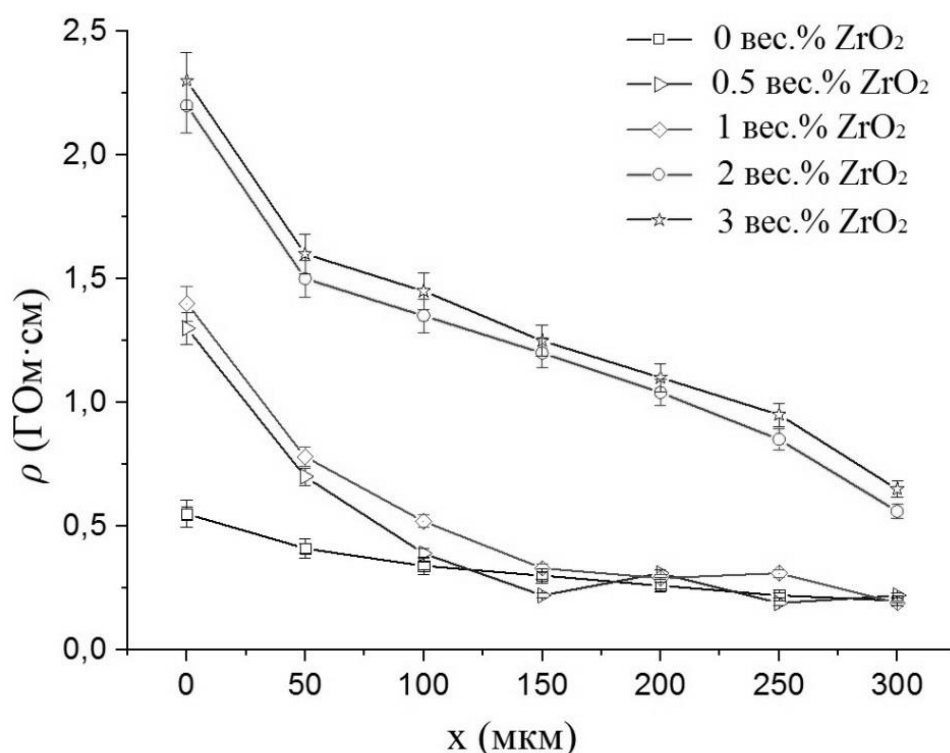


Рисунок 4.8 – Распределение электрического сопротивления по глубине образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с ZrO_2 (ПХ)

По мере увеличения расстояния от поверхности образца электрическое сопротивление монотонно уменьшается и затем остается неизменным на глубине более 300 мкм. Неравномерность в распределении электросопротивления можно связать с микроструктурными особенностями образцов и процессами, происходящими в процессе спекания. Так, как было сказано уже выше, поликристаллический феррит можно рассматривать как совокупность низкоомных ферритовых зерен, разделенных высокоомными прослойками.

Как известно [133-134], в процессе спекания ферритов происходит обмен кислородом между кислородной матрицей шпинели и атмосферой, который зависит от эффективности протекания диффузионно-контролируемых окислительно-восстановительных реакций. На этапе спекания взаимодействие спекаемых образцов с кислородом из окружающей атмосферы при диффузионном характере процесса может приводить к неоднородности в распределении кислорода по глубине спекаемых образцов. Так как диффузия кислорода по межзеренным границам протекает в несколько раз быстрее, чем в объеме зерна, то концентрация кислорода по межзеренным границам оказывается более высокой, чем в зерне. Это приводит к снижению концентрации свободных носителей заряда и увеличению удельного электрического сопротивления. Таким образом, этим объясняется наблюдаемое неравномерное распределение электрического сопротивления в приповерхностных слоях ферритов после их спекания.

Результаты также показали, что толщина слоя с неоднородным распределением электросопротивления зависит от содержания добавки и составляет ~ 150 мкм в образцах феррита с содержанием ZrO_2 до 1 вес.% и ~ 300 мкм в ферритах с ZrO_2 в количестве 2-3 вес.%. Причем ρ растет с увеличением концентрации введенного диоксида циркония, что на первый взгляд можно было бы объяснить наблюдаемым для этих образцов уменьшением среднего размера зерна. Однако, значительное увеличение электрического сопротивления по всей глубине в образце, содержащим ZrO_2 (ПХ) в количестве 2 вес.%, по сравнению с ферритом с добавкой ZrO_2 (ПХ) в количестве 1 вес.%, и незначительное различия плотности и среднего размера зерна этих образцов указывают на то, что

существенное влияние на электрическое сопротивление вносит сама добавка, возможно, за счет распределения ZrO_2 (ПХ) преимущественно по границам зерен и частичного нарушения кристаллической решетки феррита.

4.4 Объемная электрическая проводимость Li-Ti-Zn-Mn ферритов с различным содержанием золь-гель ZrO_2

Для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ЗГ) также была исследована электрическая проводимость послойно через каждые 50 мкм сошлифованного слоя. На рисунках 4.9 и 4.10 представлены температурные зависимости тока объемной проводимости, полученные на поверхности образцов (рисунок 4.9) и на глубине 300мкм (рисунок 4.10). Для более удобного восприятия графиков, полученные зависимости разнесены на два рисунка с представлением результатов для образцов, содержащих (0–0.2) вес.% ZrO_2 (ЗГ) (рис.4.9а и рис. 4.10а) и (0.5–2) вес.% ZrO_2 (ЗГ) (рис.4.9б и рис. 4.10б).

Приведенные результаты показали, что температурные зависимости тока объемной проводимости спеченного Li-Ti-Zn-Mn феррита претерпевают значительные изменения по мере увеличения расстояния от поверхности. Эти результаты также свидетельствуют о существующей неоднородности электрических свойств литий-титан-цинк-марганцевых ферритов с добавкой ZrO_2 (ЗГ).

Для таких образцов изменение наклона кривых температурных зависимостей тока проводимости происходит в диапазоне температур $(90 \pm 15)^\circ\text{C}$. Значения энергии активации электрической проводимости, рассчитанные для каждой области, приведены в таблице 4.5.

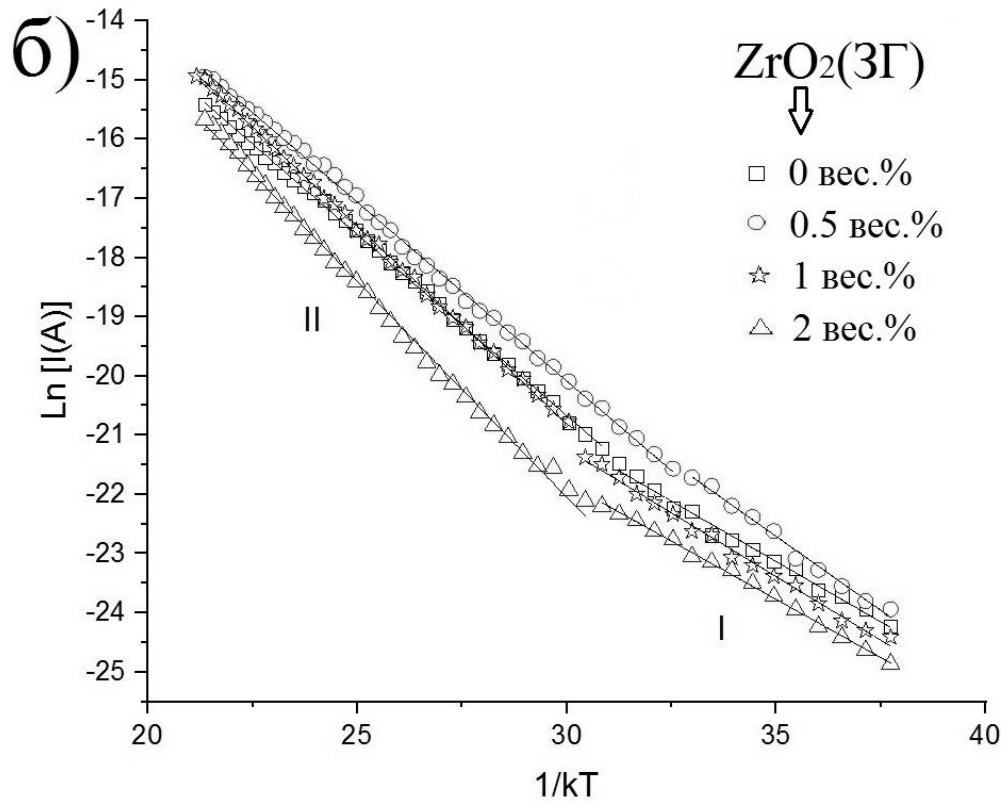
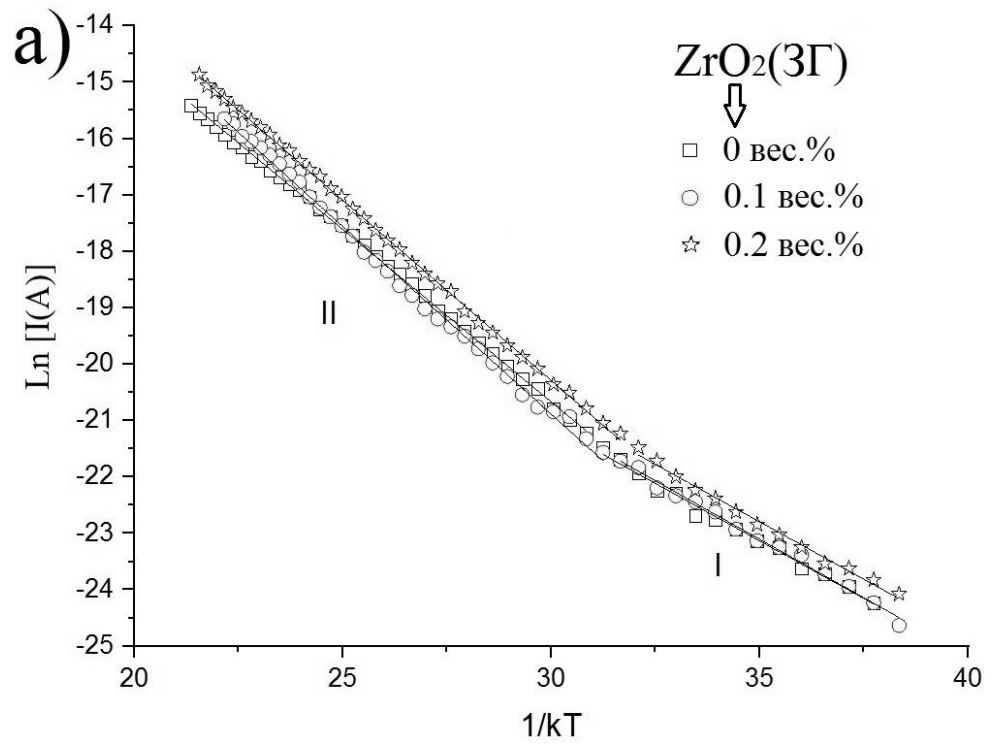


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости тока объемной проводимости на поверхности образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием $\text{ZrO}_2(3\Gamma)$

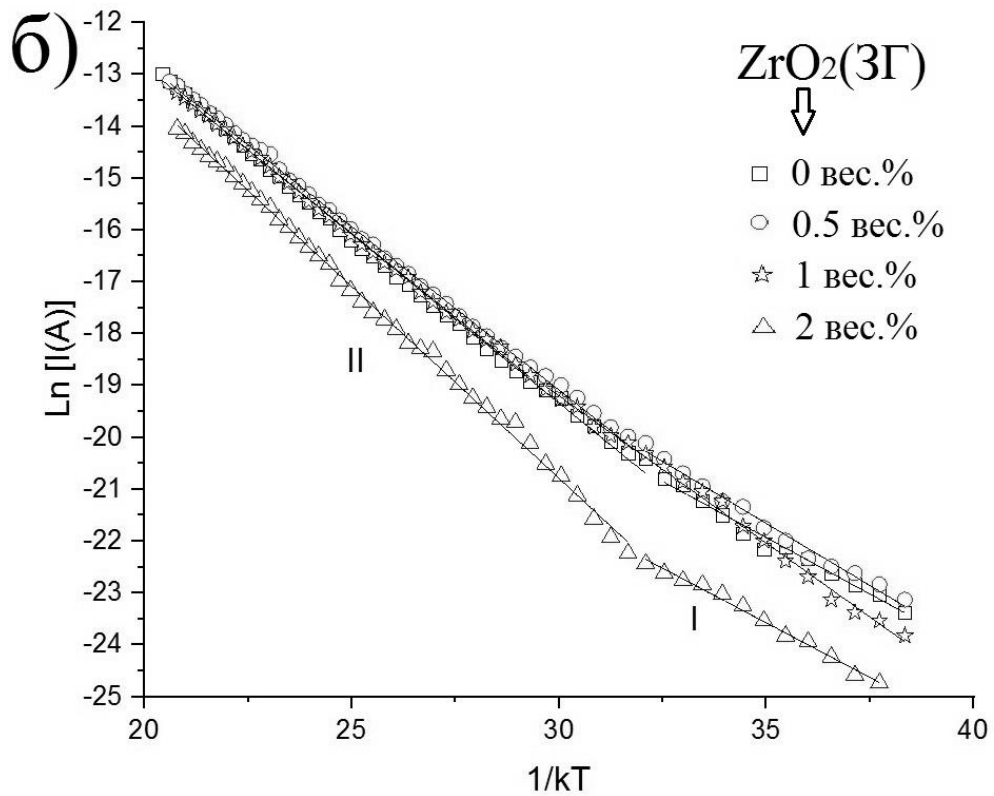
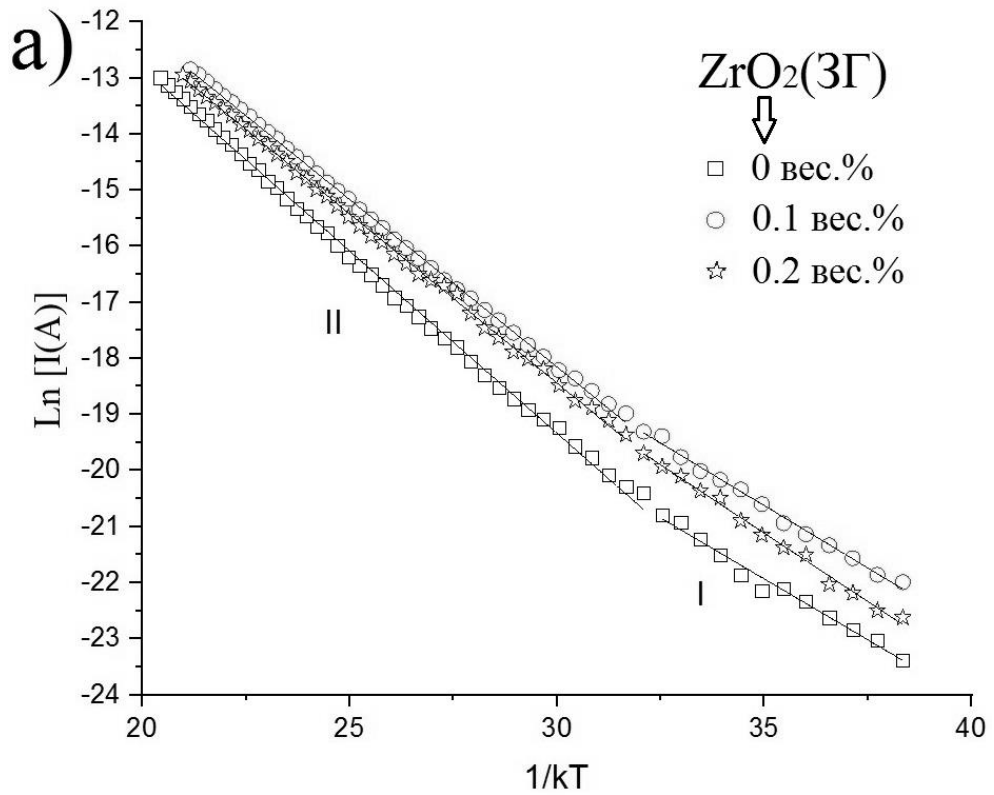


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости тока объемной проводимости, измеренные на глубине 300мкм для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием $\text{ZrO}_2(3\Gamma)$

Таблица 4.5 – Электрические параметры образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием $ZrO_2(3\Gamma)$

Содержание ZrO_2 , вес. %	$E_a \pm 0.05$, эВ			
	на поверхности		на глубине 300мкм	
	I область	II область	I область	II область
0	0.41	0.61	0.43	0.62
0.1	0.41	0.66	0.44	0.60
0.2	0.41	0.64	0.49	0.60
0.5	0.50	0.60	0.48	0.63
1	0.43	0.67	0.51	0.64
2	0.39	0.73	0.42	0.74

Как видно, значения E_a для всех исследуемых образцов выше при температуре более 90°C , что также является следствием увеличения доли ионной проводимости в общем электропереносе. Кроме того, можно заметить, что энергия активации в I низкотемпературной области принимает более высокие значения в образцах, содержащих микрокомпонент $ZrO_2(3\Gamma)$, что говорит о влиянии добавки на величину E_a .

На рисунке 4.11 представлен профиль распределения электрического сопротивления в объеме образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием добавки $ZrO_2(3\Gamma)$.

Как видно из рисунка 4.11 все образцы содержат поверхностные слои с более высоким удельным электрическим сопротивлением. Так у каждого образца сопротивление на поверхности выше, чем на глубине 300мкм. Такая неравномерность в распределении ρ по глубине, как говорилось выше, определяется окислительно-восстановительными процессами, происходящими во время спекания, и зависит в первую очередь от плотности и пористости образцов.

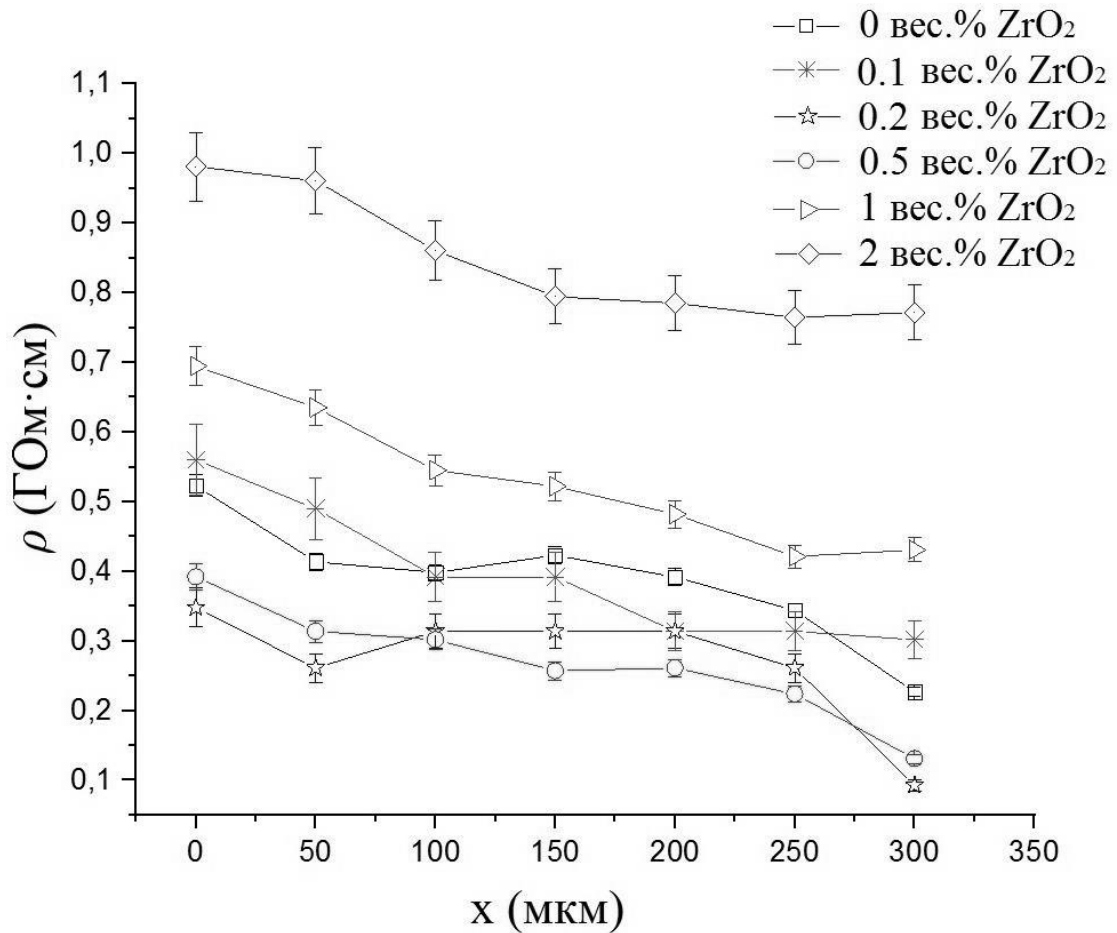


Рисунок 4.11 – Распределение электрического сопротивления по глубине образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с различным содержанием $ZrO_2(3Г)$

Результаты показали, что при увеличении концентрации $ZrO_2(3Г)$ до 0.5 вес.% значения электрического сопротивления варьируются в сторону уменьшения или увеличения без каких либо четких закономерностей. Значительное увеличение ρ наблюдается в образцах с $ZrO_2(3Г)$ в количестве 1–2 вес.%. При этом ферритовый образец с содержанием $ZrO_2(3Г)$ в количестве 2 вес.% характеризуется существенно большими значениями электрического сопротивления, что следует полагать связано с его наибольшей пористостью и меньшей плотностью.

4.5 Магнитные характеристики ферритовой керамики

4.5.1 Удельная намагниченность насыщения ферритов

Удельная намагниченность насыщения (σ_s) была исследована для литиевого феррита LiFe_5O_8 с добавкой $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ (таблица 4.6) и Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ и $\text{ZrO}_2(3\Gamma)$ (таблица 4.7 и таблица 4.8).

В целом полученные значения σ_s , равные 66.5 и 34 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ соответственно для образцов Li и Li-Ti-Zn-Mn ферритов без добавки, близки к литературным данным для ферритов данных составов [30].

Из данных таблиц 4.6 и 4.7 видно, что повышение содержания ZrO_2 в ферритовых образцах приводит к увеличению их удельной намагниченности насыщения. И для Li феррита (таблица 4.6) данная закономерность не зависит от температуры спекания. Наибольшим значением удельной намагниченности насыщения обладает Li-Ti-Zn-Mn феррит с концентрацией диоксида циркония 3 вес. %.

Таблица 4.6 – Удельная намагниченность насыщения Li -феррита с добавкой $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$

Содержание ZrO_2 , вес. %	T = 1050°C			T = 1100°C		
	0	1	2	0	1	2
σ_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	66.5	67.3	68.4	66.5	67.0	68.7

Таблица 4.7 – Удельная намагниченность насыщения Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$

Содержание ZrO_2 , вес. %	0	0.5	1	2	3
σ_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	34.0	38.2	40.3	38.5	42.2

Таблица 4.8 – Удельная намагниченность насыщения Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой $\text{ZrO}_2(3\Gamma)$

Содержание ZrO_2 , вес. %	0	0.1	0.2	0.5	1	2
σ_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	34.0	34.5	34.4	34.0	34.6	35.0

Известно, что намагниченность насыщения зависит от химического состава и малочувствительна к структуре ферритов, формируемой на этапе спекания. Поэтому увеличение намагниченности исследуемых образцов, содержащих ZrO_2 (ПХ), свидетельствует об изменении стехиометрического состава ферритов.

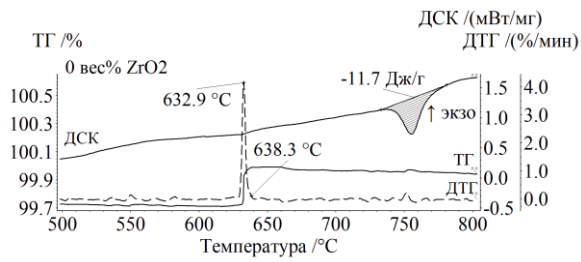
Результаты исследования, приведенные в таблице 4.8, показали, что введение микрокомпонента ZrO_2 (ЗГ) в состав Li-Ti-Zn-Mn феррита слабо влияет на изменение намагниченности насыщения образцов. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что диоксид циркония, полученный золь-гель способом, возможно не меняет решетку феррита.

4.5.2 Термомагнитометрический анализ ферритов

Температура Кюри ферритовых образцов была исследована методом термомагнитометрии, описание которого подробно изложено в главе 2. На рисунке 4.12 представлены ТГ/ДТГ кривые, полученные в магнитном поле для спеченных образцов Li феррита с разным содержанием ZrO_2 (ПХ). Спекание исследуемых образцов проводилось при температуре 1050 (рисунок 4.12 а) и 1100 °С (рисунок 4.12 б), время изотермической выдержки составило 120 минут.

Кривые ТГ/ДТГ, измеренные после термического спекания, показывают наличие магнитофазового перехода во всех образцах в области температур (630-640) °С. Изменению веса для каждого образца соответствует одиночный, острый пик на кривой ДТГ, что говорит о присутствии в образцах только одной магнитной фазы. Температура Кюри была определена по конечной точке ДТГ пика, то есть в точке максимального изменения веса, характеризующего переход в парамагнитное состояние материала. Следует отметить, что точка Кюри для данных образцов близка к температуре максимума ДТГ пика, вследствие острого (скачкообразного) магнито-фазового перехода.

а)



б)

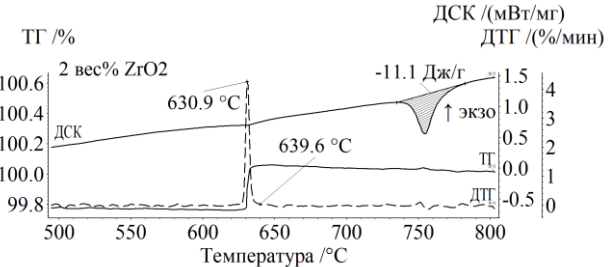
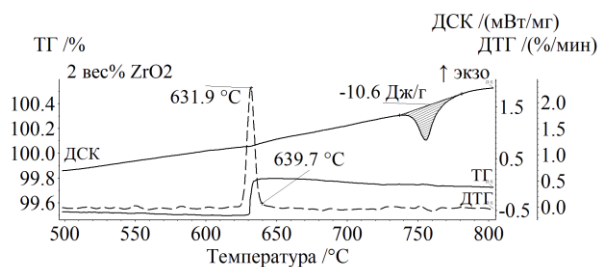
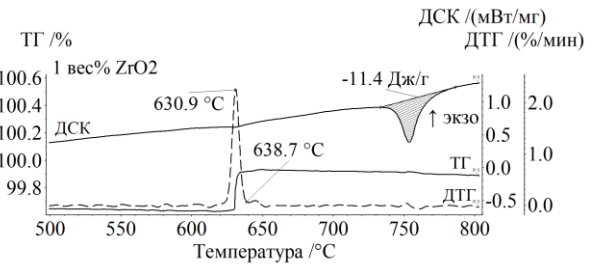
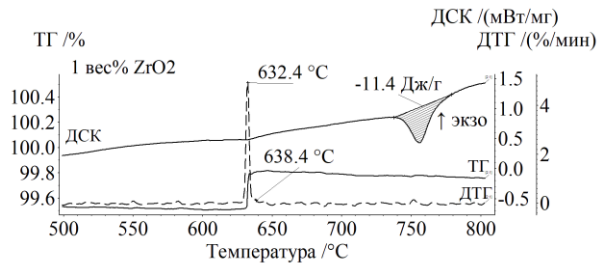
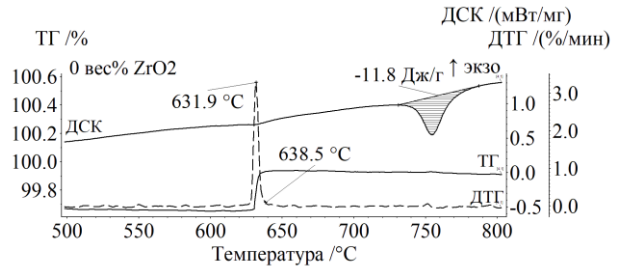


Рисунок 4.12 – ТГ/ДТГ кривые в магнитном поле для Li-феррита с разным содержанием диоксида циркония, спеченного при 1050°C (а) и при 1100°C (б) в течение 120 минут

Зафиксированные T_K , приведенные в таблице 4.9, имеют близкие значения к температуре Кюри, равной ~630°C для незамещенного литиевого феррита [30]. Видно, что введение ZrO_2 (ПХ) в незамещенный литиевый феррит увеличивает температуру Кюри ферритов.

Таблица 4.9 – Температура Кюри Li-феррита с добавкой ZrO_2 (ПХ)

Содержание ZrO_2 , вес. %	T = 1050°C			T = 1100°C		
	0	1	2	0	1	2
T_K , °C	638.3	638.4	639.7	638.5	638.7	639.6

На рисунке 4.12 можно также наблюдать изменение площади ДСК пика в области $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ перехода с изменением концентрации $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$. Уменьшение энтальпии данного перехода свидетельствует об уменьшении количества упорядоченной фазы в спеченных образцах, содержащих $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$. Это может быть следствием частичного нарушения решетки феррита.

На рисунках 4.13 представлены ТГ/ДТГ кривые для спеченных образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием добавки $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ и $\text{ZrO}_2(\text{ЗГ})$. Согласно ТГ-кривым для всех образцов магнитофазовый переход характеризуется более длительным температурным интервалом, по сравнению с литиевыми ферритами. Значение точки Кюри значительно выше температуры максимума ДТГ пика, вследствие размытости весового скачка. Полученные значения T_k сведены в таблице 4.10. Они близки к температуре Кюри феррита данного состава [103].

Для ферритов с добавкой $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ (рисунок 4.13а) наблюдаются значительное увеличение температуры Кюри с увеличением количества вводимой добавки. При этом, при достижении концентрации вводимого $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ (1–2) вес% происходит размывание и расщепление пиков на ДТГ-кривой, что может свидетельствовать о неомогенности фазового состава, то есть о наличии магнитных фаз с близкими значениями температуры Кюри. Согласно температурным максимумам на ДТГ кривых, отчетливо можно различить не менее двух магнитных фаз. Для образца, содержащего $\text{ZrO}_2(\text{ПХ})$ в количестве 3 вес%, практически наблюдается только один ДТГ пик, однако со значительно более высокой температурой Кюри. Такое поведение ДТГ пиков подтверждает ранее сделанное предположение о частичном нарушении кристаллической решетки феррита, предположительно за счет нарушения его стехиометрического состава.

а)

б)

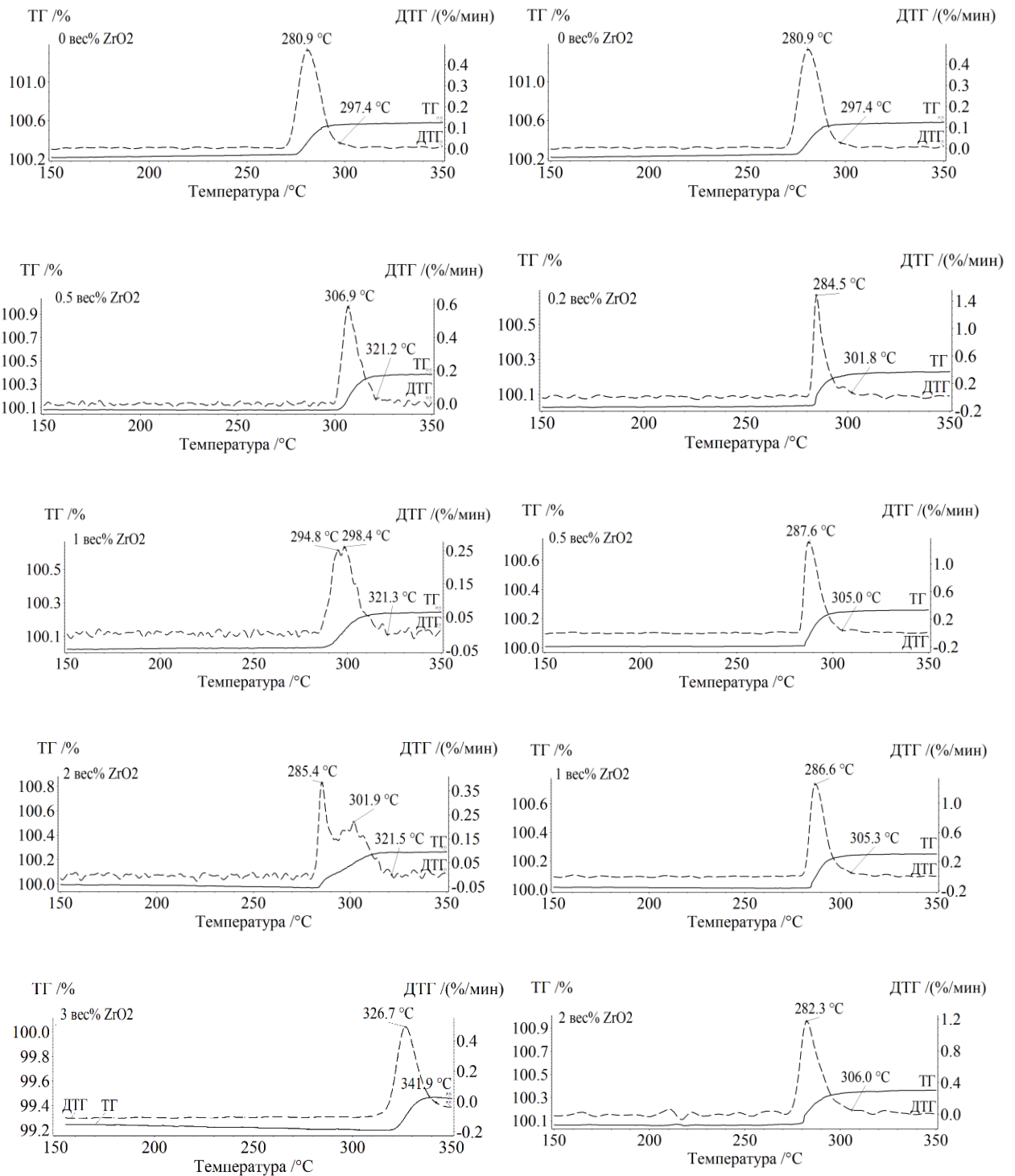


Рисунок 4.13 – ТГ/ДТГ кривые в магнитном поле для Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием ZrO₂(ПХ) (а) и ZrO₂(3Г) (б).

Кривые ТГ/ДТГ для образцов с добавкой $ZrO_2(3Г)$ (рисунок 4.13б) качественно имеют схожий вид. Однако, значительного увеличения температуры Кюри в таких образцах не наблюдается, по сравнению с образцом Li-Ti-Zn-Mn феррита, содержащего $ZrO_2(ПХ)$. Значения температуры Кюри, приведенные в таблице 4.10, увеличиваются до $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ с увеличением вводимого микрокомпонента $ZrO_2(3Г)$ до 3 вес. %.

Таблица 4.10 – Температура Кюри для Li-Ti-Zn-Mn феррита

Концентрация добавки, вес. %		0	0.1	0.2	0.5	1	2	3
$T_K, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$ZrO_2(ПХ)$	297.4	–	–	321.2	321.3	321.5	341.9
	$ZrO_2(3Г)$	297.4	300.4	301.8	305.0	305.3	306.0	–

4.5.3 Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости Li-Ti-Zn-Mn ферритов

Для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с разным содержанием ZrO_2 (ПХ) были построены температурные зависимости магнитной проницаемости (рисунок 4.14).

На рисунке 4.14 температурный интервал от комнатной температуры до 200°C не приводится, поскольку особенностей для зависимостей $\mu_0(T)$ в этом диапазоне не наблюдается. По данным рисунка 4.14 можно наблюдать уменьшение μ_0 при увеличении концентрации добавки диоксида циркония.

Известно, что начальная магнитная проницаемость ферритов определяется не только составом материала, но и его структурой. Наличие в образцах пор, включений побочных фаз, большого количества границ зерен препятствует свободному перемещению доменных границ при воздействии на феррит слабого магнитного поля [135-136]. Поэтому наблюдаемое скопление диоксида циркония на поверхностях зерен, равно как и уменьшение среднего размера зерен, является основной причиной уменьшения начальной магнитной проницаемости исследуемых образцов.

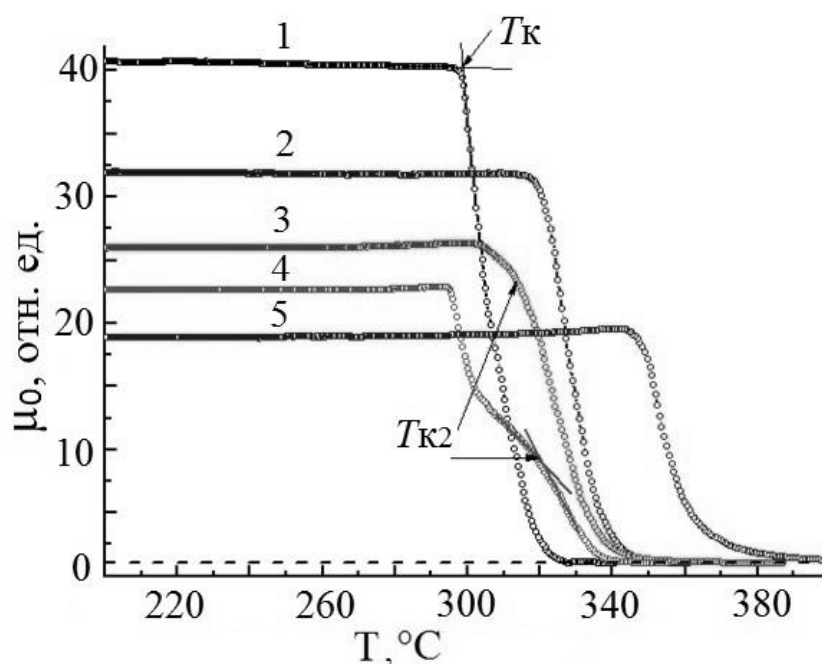


Рисунок 4.14 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости: кривая 1- образец без ZrO_2 , кривые 2, 3, 4, 5 с содержанием ZrO_2 (ПХ) в количестве 0.5, 1, 2 и 3 вес.% соответственно

С использованием рисунка 4.14 можно оценить температуру Кюри (T_K) исследуемых образцов путем линейной экстраполяции прямых и падающих участков зависимостей $\mu_0(T)$. Пример этой оценки показан для образца 1. Значения T_K , полученные по результатам измерений $\mu_0(T)$, приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Температура Кюри для Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ПХ)

Образец	1	2	3	4	5
Содержание ZrO_2 , вес.%	0	0.5	1	2	3
T_K , °C	298	320	303/314	295/322	348

Согласно рисунку 4.14, зависимости $\mu_0(T)$ образцов 3 и 4 имеют дополнительные особенности на участках резкого падения проницаемости в окрестности температуры Кюри. Это может указывать на наличие дополнительной фазы в образцах с температурой Кюри (T_{K2}), отличной от

основной фазы. Особенно отчетливо дополнительная фаза проявляется в образце 4.

В целом полученные данные указывают на увеличение температуры Кюри в образцах, содержащих ZrO_2 . Образец с небольшим содержанием ZrO_2 в количестве 0.5 вес.% показывает значительное увеличение температуры Кюри по сравнению с образцом без добавки. При дальнейшем увеличении содержания диоксида циркония до 2 вес.% T_K варьируется и имеет несколько значений, а затем снова резко повышается.

В целом результаты анализа температуры Кюри, полученные с помощью $\mu_0(T)$ измерений, схожи с результатами термомагнитометрического анализа, которые показали подобное поведение ДТГ кривых вблизи температуры Кюри (рисунок 4.13). Как видно, для образцов, содержащих 1–3 вес.% ZrO_2 , на кривых ДТГ наблюдается сложный пик с несколькими максимумами, показывающие наличие нескольких магнитных фаз в образцах. Однако температуры магнитофазовых переходов для исследуемых образцов, зарегистрированных с помощью термомагнитометрического анализа, несколько отличаются, чем T_K , измеренные по зависимостям $\mu_0(T)$, вероятно вследствие статистических погрешностей различных методик измерений. При этом стоит заметить, что закономерность изменения температуры Кюри от содержания добавки в образцах сохраняется.

Поскольку температура Кюри зависит прежде всего от химического состава феррита, то наблюдаемая дополнительная фаза на кривых может быть связана с частичным нарушением стехиометрического состава феррита. Таким образом, когда концентрация ZrO_2 (ПХ) в образце достигает 1-2 вес.% мы можем наблюдать наличие как минимум двух фаз с разной температурой Кюри. Возможно, дальнейшее увеличение концентрации микрокомпонента в феррите приводит к значительному нарушению стехиометрии Li-Ti-Zn-Mn феррита заданного состава.

4.5.4 Спектры магнитной и диэлектрической проницаемости Li-Ti-Zn-Mn ферритов

Измеренные спектры магнитной проницаемости для образцов Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 (ПХ) в количестве 0, 0.5, 1, 2 и 3 вес.% (образцы 1–5 соответственно) представлены на рисунке 4.15.

Горизонтальные стрелки в верхней части рисунков указывают диапазоны спектра проницаемости, измеренные с использованием различных методик и оборудования, подробно изложенными во второй главе.

Результаты измерений действительной μ' и мнимой μ'' частей проницаемости были проверены с использованием соотношений Крамерса-Кронига с помощью метода, описанного в [137]. Экспериментальные значения $\mu'(f_i)$ и $\mu''(f_i)$ интерполировались кусочно-линейными частотными зависимостями, и по соотношениям Крамерса-Кронига проводился расчет действительной части проницаемости по измеренной мнимой ($\mu''(f_i)$) и мнимой части магнитной проницаемости по измеренной действительной части ($\mu'(f_i)$). Результаты таких расчетов показаны сплошными линиями на рисунке 4.15. Из рисунка видно, что расчетные кривые практически совпадают с экспериментальными данными, что свидетельствует о достоверности измерения спектров комплексной магнитной проницаемости во всем диапазоне частот.

Поведение спектров магнитной проницаемости существенно зависит от количества ZrO_2 (ПХ), введённого в состав образца. В ферритовых образцах с добавлением до 1 вес.% диоксида циркония можно наблюдать два максимума на частотной зависимости μ'' . Причем по мере увеличения содержания ZrO_2 низкочастотный максимум ($f_{\text{ДГmax}}$) смещается в сторону более высоких частот, и его величина ($\mu''_{\text{ДГmax}}$) уменьшается.

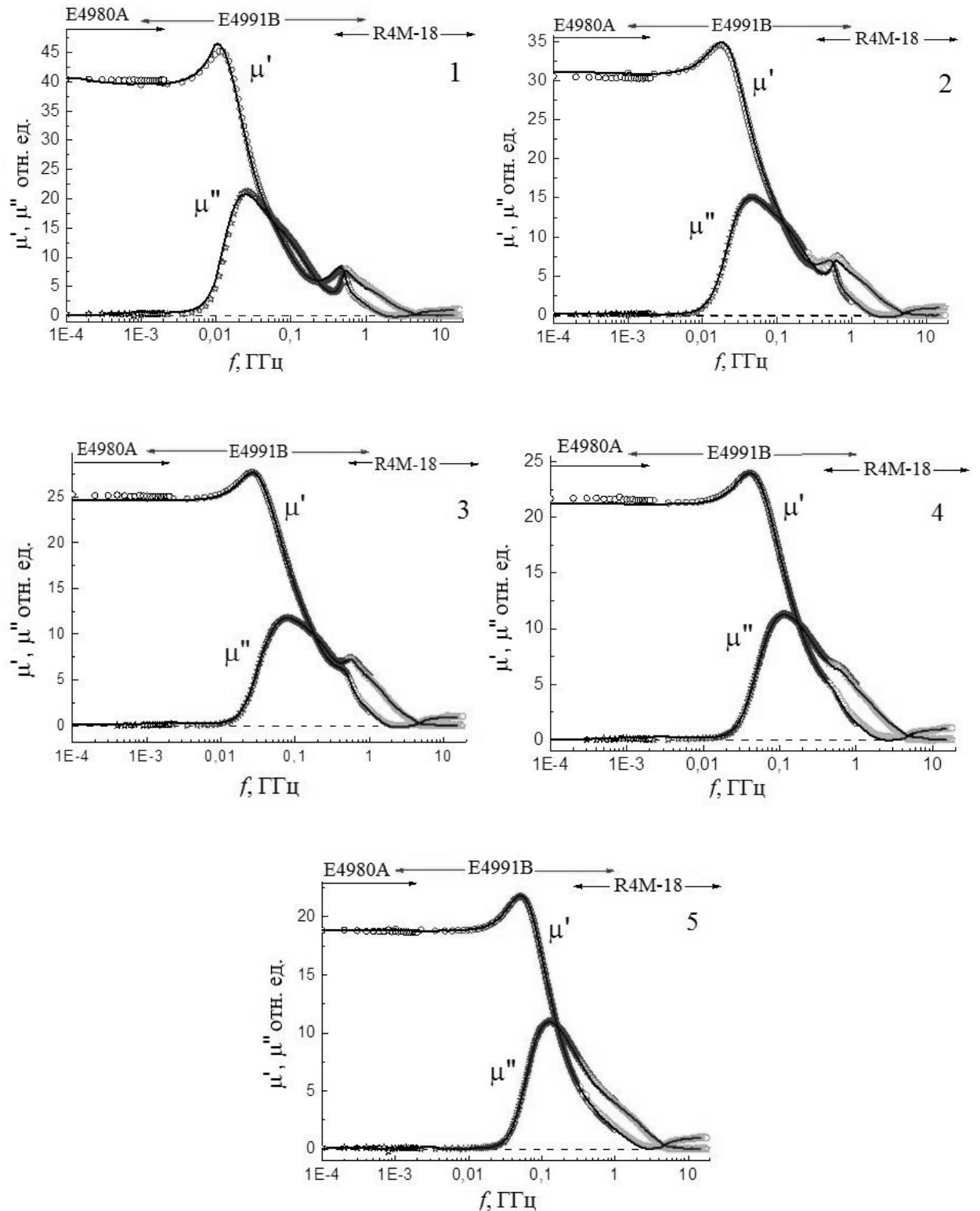


Рисунок 4.15 – Частотные зависимости действительной μ' и мнимой μ'' части комплексной проницаемости для образцов с содержанием $ZrO_2(PX)$ в количестве 0, 0.5, 1, 2 и 3 вес.% (образцы 1–5 соответственно): символы – экспериментальные данные, линии – расчет компонентов комплексной проницаемости с использованием соотношений Крамерса-Кронига

Эти значения приведены в таблице 4.12. При дальнейшем увеличении концентрации $ZrO_2(ПХ)$ оба максимума сливаются, однако остается сложная структура спектра со ступенькой на высокочастотном склоне зависимости $\mu''(f)$

Таблица 4.12 – 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
$f_{ДГ\max}$, ГГц	0.025	0.046	0.077	0.113	0.120
$\mu''_{ДГ\max}$, отн. ед.	21.2	15.1	11.8	11.3	11.0
$f_{ДГ\max}(\mu''_{ДГ\max})^2$, ГГц	11.2	10.4	10.7	14.4	15.5
$f_{ЕФМР\max}$, 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
$tg\delta_\epsilon$	0.010	0.004	0.008	0.007	0.006

Известно [138,139], что частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости поликристаллических ферритов $\mu(f)=\mu_{ДГ}(f)+\mu_{ЕФМР}(f)$ определяется двумя механизмами: процессами смещения и резонансами доменных границ ($\mu_{ДГ}(f)$) и естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР) во внутреннем эффективном поле магнитокристаллической анизотропии ($\mu_{ЕФМР}(f)$).

В радиочастотной и низкочастотной части микроволнового диапазонов процессы смещения и резонансы доменных границ (ДГ) играют определяющую роль, а полоса частот ЕФМР расположена выше. Таким образом, первый широкий максимум на зависимости $\mu''(f)$ обусловлен вкладом от $\mu_{ДГ}(f)$, а второй - вкладом от $\mu_{ЕФМР}(f)$. Согласно данным, представленным на рисунке 4.15 и в таблице 4.12, небольшие количества немагнитного диоксида циркония, добавленного в порошок феррита перед его спеканием, существенно влияют на частоту

максимума поглощения $f_{\text{ДГ max}}$. Если в исходном материале она составляет 25 МГц, то при содержании ZrO_2 3 вес.% происходит увеличение $f_{\text{ДГ max}}$ до 120 МГц.

Согласно [139-140], частотная зависимость мнимой части магнитной проницаемости $\mu''_{\text{ДГ}}(f)$ в поликристаллических ферритах определяется функцией распределения резонансных частот доменных границ. Вид спектра $\mu''_{\text{ДГ}}(f)$ зависит от многих параметров, однако определяющим фактором для синтезированных по стандартной керамической технологии ферритов со структурой шпинели является функция распределения размеров кристаллитов. Проведенный в работе [140] анализ экспериментальных спектров поликристаллических ферритов с разным средним размером зерен показал, что при уменьшении размера зерна величина $\mu''_{\text{ДГ max}}$ уменьшается пропорционально среднему размеру зерна D :

$$\mu''_{\text{ДГ max}} = k_1 D. \quad (4.1)$$

Величина частоты $f_{\text{ДГ max}}$ меняется обратно пропорционально квадрату D :

$$f_{\text{ДГ max}} = k_2 / D^2. \quad (4.2)$$

Здесь k_1, k_2 – константы, не зависящие от размеров зерна.

Таким образом, из соотношений (1) и (2) следует, что для процессов смещения доменных границ в поликристаллических ферритах должно выполняться соотношение:

$$f_{\text{ДГ max}} (\mu''_{\text{ДГ max}})^2 = k_2 k_1^2 = \text{const}. \quad (4.3)$$

Результаты расчетов по формуле (4.3) приведены в таблице 4.12. Видно, что соотношение приблизительно выполняется до концентрации 1 вес.% ZrO_2 . Подобное поведение спектров можно объяснить следующим образом. Немагнитные частицы диоксида циркония располагаются между зернами ферритовых частиц и препятствуют увеличению их размеров при спекании. Поэтому средние размеры ферритовых частиц уменьшаются при увеличении концентрации ZrO_2 . Для образцов №4 и №5 наблюдается отклонение от этой зависимости, обусловленное совпадением собственных частот процессов смещения и резонансов доменных границ ($\mu_{\text{ДГ}}(f)$) и естественного ферромагнитного резонанса ($\mu_{\text{ЕФМР}}(f)$) и нарушению закономерности (3).

Известно, что Li-Ti-Zn-Mn ферримагнетик относится к классу материалов с отрицательной первой константой магнитокристаллической анизотропии. Для него осями легкого намагничивания, вдоль которых ориентирован вектор намагничивания в отсутствие магнитного поля, являются кристаллографические направления типа $\langle 111 \rangle$. Резонансная частота ЕФМР в этом случае определяется формулой [141]:

$$f_{\text{ЕФМРmax}} = (2/3)\gamma H_a. \quad (4.4)$$

Здесь $\gamma=2.8$ ГГц/кЭ – магнитомеханическое отношение, $H_a = 2k_1/M_s$ – поле анизотропии, k_1 – константа анизотропии. По этой формуле нами была проведена оценка величины поля анизотропии исследованных материалов. Результаты представлены в последней колонке таблицы 4.12. Величина его слабо зависит от добавок ZrO_2 и варьируется в пределах (290-340) Э.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости при частотах выше 8 ГГц особенностей не имеют. Величины действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей проницаемости были усреднены в этом частотном диапазоне и их значения приведены в таблице 4.12. Полученные значения ϵ' типичны для Li-Ti-Zn-Mn ферримагнетиков. Результаты показали, что диэлектрические потери в образцах, содержащих ZrO_2 (ПХ) значительно меньше, чем в немодифицированном феррите.

4.6 Разработка технологических схем получения образцов ферритовой керамики с добавкой ZrO_2

Как следует из литературного обзора, ферриты литиевой группы активно используются в нерезонансных управляемых приборах низкого уровня мощности, работающих в сантиметровом и миллиметровом диапазонах радиоволн, например в качестве дискретных быстродействующих фазовращателей.

Среди необходимых требований для использования ферритов в СВЧ технике: высокая температура Кюри, определяющая в том числе термостабильность свойств ферритов; достаточно высокая намагниченность насыщения, определяющая частотный диапазон использования ферритов;

высокое удельное электрическое сопротивление, определяющее малые диэлектрические потери на СВЧ. Применение ферритов в быстродействующих фазовращателях выдвигает высокие требования не только к их электромагнитным характеристикам, но и к микроструктуре ферритов. Однородность микроструктурных свойств по толщине образцов и воспроизводимость свойств от партии к партии играют важную роль в производстве таких ферритов.

Обладая определенным сочетанием электрофизических и магнитных свойств, многокомпонентные литий-титан-цинк-марганцевые ферриты широко используются в качестве магнитных радиотехнических материалов для дискретных быстродействующих фазовращателей. Для этого проводят замещение ионов железа в кристаллической решетке литиевого феррита 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. Таким образом, варьированием различных комбинаций по замещению, можно улучшить некоторые характеристики, однако, во многих случаях это приводит к ухудшению других характеристик.

Технологический цикл изготовления таких ферритов достаточно сложен. Выходные характеристики сильно зависят от таких параметров, как исходное сырье, среда, температура, время синтеза и спекания, шлифовка и полировка готовых изделий. Поэтому процент годности выпускаемой продукции всегда не высок.

В настоящей работе с целью улучшения электрофизических и магнитных свойств литиевых ферритов были проведены исследования по модифицированию данного класса ферритов диоксидом циркония.

Представленные в работе экспериментальные результаты по влиянию добавки диоксида циркония разного химического происхождения на ферритовую керамику говорят о наличии как общих, так и различающихся закономерностей формирования электрических, микроструктурных и магнитных свойств.

Независимо от способа получения микрокомпонента ZrO_2 , ферритовая керамика после спекания представляет собой двухфазный 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 на средний размер зерна ферритовой керамики, плотность и пористость.

Вместе с тем введение ZrO_2 , полученного плазмохимическим методом, меняет не только микроструктуру ферритовой керамики, но и в значительной степени ее стехиометрический состав, вероятно за счет частичного нарушения кристаллической решетки феррита. Это приводит к изменению как электрических, так и магнитных свойств ферритовой керамики.

В работе также показано, что изменение только структурно-чувствительных характеристик ферритовой керамики и незначительное изменение температуры Кюри и намагниченности насыщения с введением ZrO_2 , полученного золь-гель способом, свидетельствует о том, что данная добавка не разрушает решетку феррита. Таким образом, преимущественно ее влияние сказывается на изменение электрических характеристик и микротвердости.

Установлено, что введение только малых количеств добавки ZrO_2 до 1–2 вес.% в зависимости от ее химического происхождения приводит к образованию оптимального сочетания структурных, электромагнитных и механических свойств исследуемых ферритов.

По результатам проведенных исследований, представленных в данной работе, были разработаны технологические режимы изготовления Li феррита и Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2 с разной химической предысторией с целью получения ферритовой керамики с улучшенными электромагнитными и механическими характеристиками. Схемы включают режимы синтеза и спекания, а также оптимальное содержание диоксида циркония в составе ферритовой керамики.

Разработанные технологические схемы показаны на рисунках 4.16 и 4.17. Технологический цикл включает оптимальные режимы механической обработки в шаровой мельнице как исходных смесей реагентов, так и синтезированных порошков перед их спеканием в соответствии с полученными и описанными в 3 главе закономерностями. Температура спекания незамещенного литиевого феррита составляет 1100 °С, как наиболее благоприятная для получения плотных керамических образцов.

Известно, что при производстве СВЧ–ферритовых изделий используются операции шлифования и полировки поверхности, что в свою очередь отражается на работе таких устройств. Приведенные выше результаты показали, что исследуемые ферриты после спекания характеризуются неравномерностью электрических свойств по глубине до ~300 мкм. Поэтому при производстве ферритовых изделий, для однородности свойств следует учитывать наличие таких слоев.

В таблице 4.13 сведены данные по характеристикам образцов, полученных с использованием приведенных схем, и сравнение данных характеристик с ферритовыми образцами без добавок.

Таблица 4.13 – 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 ₅ O ₈	3.82	347	1.0·10 ⁵	638.5	66.5
LiFe ₅ O ₈ –ZrO ₂ (ПХ)	4.15	479	8.2·10 ⁵	639.6	68.7
Li-Ti-Zn-Mn феррит					
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ –Bi ₂ O ₃	4.27	506	2.5·10 ⁸	297.4	34.0
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ –Bi ₂ O ₃ –ZrO ₂ (ПХ)	4.38	633	5.6·10 ⁸	321.5	38.5
Li _{0.65} Fe _{1.6} Ti _{0.5} Zn _{0.2} Mn _{0.05} O ₄ –Bi ₂ O ₃ –ZrO ₂ (ЗГ)	4.31	803	4.3·10 ⁸	305.3	34.6

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

Из таблицы видно, что введение в синтезированный ферритовый порошок состава LiFe_5O_8 микрокомпонента ZrO_2 , полученного плазмохимическим способом, в количестве 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.

Введение в синтезированные ферритовые порошки состава $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ микрокомпонента ZrO_2 , полученного плазмохимическим способом, в количестве 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 в спеченной при 1010 °С ферритовой керамики в зависимости от концентрации микрокомпонента. Как следует из таблицы 4.12, частота максимума поглощения сдвигается с 25 МГц до 113 МГц, а диэлектрические потери уменьшаются с 0.01 до 0.007. Однако при этом начальная магнитная проницаемость уменьшается с 36.9 до 21.7.

Введение в синтезированный ферритовый порошок состава $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ микрокомпонента ZrO_2 , полученного золь-гель способом, в количестве 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.



Рисунок 4.16 – Технологическая схема спекания Li феррита с добавкой ZrO_2



Рисунок 4.17 – Технологическая схема спекания Li-Ti-Zn-Mn феррита с добавкой ZrO_2

Выводы по главе 4

1. Установлено, что 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 $Li_{0.65}Fe_{1.6}Ti_{0.5}Zn_{0.2}Mn_{0.05}O_4-Bi_2O_3$ [142].

2. 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.

3. Показано, что в интервале температур $(30-300)^\circ C$ в образцах наблюдается рост электропроводности с температурой вследствие полупроводниковых свойств исследуемых ферритов. При этом проводимость характеризуется двумя значениями энергии активации, соответствующих областям $\sim(30-90)^\circ C$ и $(90-300)^\circ C$. Причем во второй области энергия активации выше, чем в первой, предположительно вследствие дополнительного вклада ионной проводимости по литию в общую электронную проводимость феррита [143].

4. Установлено, что 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 [143].

5. Выявлено, что по мере увеличения концентрации диоксида циркония в составе феррита происходит повышение электросопротивления образцов по всей глубине. Более существенное изменение в данный параметр вносит микрокомпонент ZrO_2 , полученный плазмохимическим методом.

6. Показано, что введение плазмохимического диоксида циркония в синтезированный ферритовый порошок $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ 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 [143].

7. 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.

8. Показано, что 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 [143].

9. Поведение спектров комплексной магнитной проницаемости в диапазоне частот от 10 МГц до 18 ГГц также существенно зависит от количества введенного ZrO_2 (ПХ) в Li-Ti-Zn-Mn феррит. По мере увеличения содержания ZrO_2 низкочастотный максимум частоты поглощения (частота резонанса доменных границ) смещается в сторону более высоких частот и его величина $\mu''_{\text{дГmax}}$ уменьшается, что связано с уменьшением среднего размера зерна феррита [143].

10. 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. 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.

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)°С 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 μ''_{Dmax} 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 историей, с целью получения ферритовой керамики с улучшенными электромагнитными и механическими характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью и задачами в настоящей диссертационной работе проведен цикл экспериментальных работ, посвященных исследованию электромагнитных и механических свойств литийсодержащих ферритов, модифицированных диоксидом циркония. Получены данные о влиянии добавки диоксида циркония, изготовленного с использованием различных технологий, на свойства литийсодержащих ферритов составов LiFe_5O_8 и $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$.

Введение микрокомпонента диоксида циркония в синтезированные ферритовые порошки, влияет в первую очередь на фазовый состав и микроструктуру спекаемой ферритовой керамики. Это приводит к изменению структурно-чувствительных характеристик, таких как плотность и пористость, удельное электрическое сопротивление, микротвердость, магнитная и диэлектрические проницаемости.

При этом ZrO_2 , изготовленный плазмохимическим методом, оказывает влияние не только на микроструктуру ферритов, но и на их стехиометрический состав, и таким образом приводит также к существенному изменению температуры Кюри и намагниченности насыщения ферритов. Введение данного микрокомпонента малой концентрации приводит к уменьшению диэлектрических потерь ферритов на сверхвысоких частотах, а также к изменению частотного диапазона спектров комплексной магнитной проницаемости. Немаловажное значение имеет отечественное происхождение используемого в работе порошка диоксида циркония, плазмохимическая технология получения которого широко применяется на территории России.

На основе полученных закономерностей влияния добавок диоксида циркония с различной концентрацией на свойства ферритов, были разработаны технологические режимы изготовления литийсодержащих ферритов с улучшенными структурными, механическими и электромагнитными характеристиками.

Полученные результаты могут быть использованы в области материаловедения и технологии изготовления ферритов различных составов для радиотехнических материалов, используемых в СВЧ технике. Результаты научного исследования имеют важное практическое значение для использования литийсодержащих ферритов с разработанными составами в качестве материала при изготовлении быстродействующих фазовращателей и другой специальной радиоэлектронной аппаратуры. Полученные технологические приемы изготовления модифицированных ферритов легко внедрить на предприятиях России, при этом покупка дорогостоящего оборудования не требуется.

Дальнейшие исследования в области получения ферритовых материалов могут вестись в направлении исследования действия добавок из диоксида циркония на свойства других ферритов различных химических составов с целью получения композиционных магнитных материалов с определенным набором электромагнитных и механических свойств, в соответствии с техническими условиями их применения.

Автор выражает благодарность коллективу «Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников» Томского политехнического университета за оказанную помощь и рекомендации при выполнении диссертационной работы. Также автор выражает благодарность сотрудникам «Центра радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» и кафедры радиоэлектроники Томского государственного университета, кандидату физ.-мат. наук Журавлеву Виктору Алексеевичу и кандидату физ.-мат. наук Суслеяеву Валентину Ивановичу за проведение совместных исследований по тематике диссертационной работы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ZrO₂(ПХ) – диоксид циркония, полученный плазмохимическим способом

ZrO₂(ЗГ) – диоксид циркония, полученный золь-гель способом

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

НМП – начальная магнитная проницаемость

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЕФМР – естественный ферромагнитный резонанс

ДГ – доменная граница

σ_s – удельная намагниченность насыщения

μ_0 – начальная магнитная проницаемость

$\mu_0(T)$ – температурная зависимость начальной магнитной проницаемости

T_k – температура Кюри

$\rho_{\text{экс}}$ – экспериментальная плотность образцов

Q – пористость

D – средний размер зерна

E_a – энергия активации электрической проводимости

ρ – удельное электрическое сопротивление

H_v – микротвердость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин, Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 471 с.
2. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн Х. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 504 с.
3. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма / С. Тикадзуми. – М.: Мир, т. 2. Магнитные свойства веществ, 1983. – 302 с.
4. Кринчик, Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во Московского университета, 1976. – 367 с.
5. Васендина, Е.А. Радиационно-термический синтез легированных литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Васендина Елена Александровна. – Томск, 2011. – 167 с.
6. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, т. 1. 1976. – 353 с.
7. Метлин, Ю.Г. Исследование равновесных условий образования железо-литиевой шпинели / Ю.Г. Метлин, Н.Н. Олейников, Ю.Г. Саксонов, Ю.Д. Третьяков, А.П. Ерастова // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43, № 12. – С. 3143 – 3146.
8. Горбанов, Р.Ф. О взаимной растворимости окислов шпинельного типа в системе Li–Ti–Fe–O / Р.Ф. Горбанов, Г.Н. Орлов, Р.Г. Захаров // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27, №11. – С. 2907 – 2909.
9. Cook, W. Raman characterization of α - and β -LiFe₅O₈ prepared through a solid-state reaction pathway / W. Cook, M. Manley // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V.183. – P. 322–326.
10. Аржавитин, В.М. Аномалии внутреннего трения ферримагнитной шпинели Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ в различных структурных состояниях / В.М. Аржавитин, Н.Н. Ефимова, М.Б. Устименкова, В.А. Финкель // Физика твердого тела. – 2001. – Т.43, №11. – С. 2035 – 2039.

11. Verma, V. Comparative study of structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ prepared by various methods / V. Verma, V. Pandey, S. Singh, R.P. Aloysius, S. Annapoorni, R.K. Kotanala // *Physica B*. – 2009. – V. 404. – P. 2309 – 2314.
12. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – М.: Мир, 1964. – 408 с.
13. Mazen, S.A. Structural and some magnetic properties of manganese-substituted lithium ferrites / S.A. Mazen, N.I. Abu-Elsaad // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – V. 324. – P. 3366 – 3373.
14. Sattar, A.A. Magnetic Properties and Electrical Resistivity of Zr^{4+} Substituted Li-Zn Ferrite / A.A. Sattar, H.M. El-Sayed, W.R. Agami and A.A. Ghani // *American Journal of Applied Sciences*. – 2007. – V. 4, № 2. – P. 89–93.
15. Kumar, P. Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites / P. Kumar, J.K. Juneja, S. Singh, K.K. Raina, C. Prakash // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 3293–3297.
16. Grusková, A. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites / A. Grusková, J. Sláma, R. Dosoudil, M. Ušáková, V. Jančárik, E. Ušák // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 860 – 864.
17. Grusková, A. Effect of Zn–Ti substitution on electromagnetic properties of Li ferrites / A. Grusková, V. Jančárik, J. Sláma, R. Dosoudil // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 304. – P. e762–e765.
18. Jia, L. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application / Lijun Jia, Yuanpei Zhao, Fei Xie, Qiang Li, Yuanxun Li, Cheng Liu, Huaiwu Zhang // *AIP Advances*. – 2016. – V.6. – 056214.
19. Verma, V. High permeability and low power loss of Ti and Zn substitution lithium ferrite in high frequency range / V. Verma, S.P. Gairola, V. Pandey, J.S. Tawale, Hua Su, R.K. Kotanala // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V.321. – P. 3808–3812.
20. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.

21. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: Изд-во Московского университета, 1987. – 275 с.
22. Неель, Л. Магнитные свойства ферритов. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм / Л. Неель. В сб. «Антиферромагнетизм» – М.: ИЛ, 1956. С. 54 – 58.
23. Kneller, E. Ferromagnetismus / E. Kneller. – Berlin, Springer Verlag, 1962. – 792 p.
24. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов – М. - Л.: ОНТИ, 1939. – 187с.
25. Вонсовский, С.В. Ферромагнетизм / С.В. Вонсовский, Я.С. Шур. – М. – Л.: ОГИЗ – Гостехиздат, 1948. – 816 с.
26. Каганов, М.И. Природа магнетизма / М.И. Каганов, В.М. Цукерник. – М.: Наука, 1982. – 192 с.
27. Scharner, S. Cation Distribution in Ordered Spinel of the $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System / S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid - Beurmann // Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – V. 134, №1. – P. 170 – 181.
28. Сафантьевский, А.Л. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития / А.Л. Сафантьевский // Обзоры по электронной технике. – 1979. – Сер. 6, вып. 9. – 32 с.
29. Bickford, L.R. Magnetocrystalline anisotropy in cobaltsubstituted magnetite single crystals / L.R. Bickford, J.M. Brownlow, R.F. Penoyer // Proceedings of IEE B. – 1957. – V.104. – P. 238 – 244.
30. Лысенко, Е.Н. Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях: дис. ... док. тех. наук: 01.04.07 / Лысенко Елена Николаевна. – Томск, 2019. – 316 с.
31. Бальшин, М.Ю. Порошковая металлургия / М.Ю. Бальшин. – М.: Машгиз, 1948. – 286 с.
32. Перчик, Э.Б. Электропроводность, ТЭДС и магнетосопротивление некоторых ферритов-шпинелей / Э.Б. Перчик, Ю.К. Шалабутов, П.А. Марковин // Физика твердого тела. – 1977. – Т.19, № 3. – С. 889 – 891.

33. Летюк, Л.М. Химия и технология ферритов / Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
34. Рабкин, Л.И. Ферриты: Строение, свойства, технология производства / Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. – М.-Л. Энергия, 1968. – 384 с.
35. Свирина, Е.П. Эффект Холла, магнетосопротивление и электрическая проводимость в ферритах-шпинелях // Изв. АН СССР Сер. физическая. – 1970. – Т.34, №6. – С. 1162–1175.
36. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники: Практикум / И.И. Канева, Д.Г. Крутогин, В.Г. Андреев, Л.М. Летюк, под ред. Л.М. Летюка. – М.: МИСиС, 2005. – 155 с.
37. Устинов, А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники Основные критерии выбора / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2015. – №8. – С. 86 – 92.
38. Микроволновые ферриты [Электронный ресурс].– Режим доступа: www.domen.ru.
39. Харинская, М. Микроволновые ферритовые материалы // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2000. – №1. – С. 24 – 27.
40. Reddy, P.V.B. Electrical conductivity and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by sol–gel method / P. Vijaya Bhasker Reddy, B. Rameshb, Ch. Gopal Reddy // Physica B. – 2010. – V. 405. – P. 1852–1856.
41. Kavanlooe, M. Effect of annealing on phase evolution, microstructure, and magnetic properties of nanocrystalline ball-milled LiZnTi ferrite / M. Kavanlooe, B. Hashemi, H. Maleki-Ghaleh, J. Kavanlooe // Journal of Electronic Materials. – 2012. – V. 41. – P. 3082–3086.
42. Dipti Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites / P. Kumar, J.K. Juneja, S. Singh, K.K. Raina, C. Prakash // Ceramics International. – 2015. – V.41. – P. 3293 – 3297.
43. Grusková, A. Effect of Zn–Ti substitution on electromagnetic properties of Li ferrites / A. Grusková, V. Jančárik, J. Sláma, R. Dosoudil // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 304. – P. e762–e765.

44. Kumar, P. High DC resistivity in microwave sintered $\text{Li}_{0.49}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$ ferrites / P. Kumar, J.K. Juneja, C. Prakash, S. Singh, Ravi K. Shukla, K.K. Raina // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 2501–2504.
45. Verma, V. High permeability and low power loss of Ti and Zn substitution lithium ferrite in high frequency range / Vivek Verma, S.P. Gairola, Vibhav Pandey, J.S. Tawale, Hua Su, R.K. Kotanala // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V.321. – P. 3808–3812.
46. Malyshev, A.V. Effect of sintering regimes on the microstructure and magnetic properties of LiTiZn ferrite ceramics / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.P. Surzhikov, A.N. Sokolovskiy // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 2719 – 2724.
47. Jia, L. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application / Lijun Jia, Yuanpei Zhao, Fei Xie, Qiang Li, Yuanxun Li, Cheng Liu, Huaiwu Zhang // *AIP Advances*. – 2016. – V.6. – 056214.
48. Teo, M.L.S. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics I. Densification behavior and microstructure development / M.L.S. Teo, L.B. Kong, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V.459. – P. 557–566.
49. Kong, L.B. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics III. Complex relative permeability and magneto-dielectric properties / L.B. Kong, M.L.S. Teo, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 459. – P. 576–582.
50. Dahn, J. R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure / J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 44. – P. 87–97.
51. Sakurai, Y. Low temperature synthesis and electrochemical characterization of LiFeO_2 cathodes / Y. Sakurai, H. Arai, S. Okada, J. Yamaki // *Journal of Power Sources*. – 1997. – V. 68. – P. 711 – 715.
52. Rezlescu, N. Lithium ferrite for gas sensing applications, / N. Rezlescu, C.

- Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa // *Sens. Actuators B.* – 2008. – V. 133. – P. 420 – 425.
53. Wang, S.-F. Effect of SnO₂, WO₃, and ZrO₂ addition on the magnetic and mechanical properties of NiCuZn ferrites / S.-F. Wang, H.-C. Yang, Y.-F. Hsu, C.-K. Hsieh // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2015. – V. 374. – P. 381 – 387.
54. Globus, A. Distance between magnetic ions and fundamental properties in ferrites / A. Globus, H. Pascard, V. Cagan // *Journal de Physique Colloques.* – 1977. – V. 38. – P. 163 – 168.
55. Malyshev, A.V. Defects level evaluation of LiTiZn ferrite ceramics using temperature dependence of initial permeability / A.V. Malyshev, A.B. Petrova, A.N. Sokolovskiy, A.P. Surzhikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2018 – V. 456. – P. 186 – 193.
56. Комлев, А.С. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических феррошпинелей: дис. ... канд. тех. наук: 05.27.06 / Комлев Александр Сергеевич. – М., 2018. – 131 с.
57. Besenicar, S. Magnetic and mechanical properties of ZrO₂ doped NiZn ferrites / S. Besenicar, M. Drogenik, T. Kosmac, V. Krasevec // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 1988. – V. 24. – P. 1838–1840.
58. Sun, B. A large domain wall pinning effect on the magnetic properties of ZrO₂ added Mn-Zn ferrites / B. Sun, F. Chen, D. Xie, W. Yang, H. Shen // *Ceramics International.* – 2014. – V. 40. – P. 6351 – 6354.
59. Rezlescu, N. Influence of additives on the properties of a Ni-Zn ferrite with low Curie point / N. Rezlescu, L. Rezlescu, P.D. Popa, E. Rezlescu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2000. – V. 216. – P. 194 – 196.
60. Li, L. Microstructure, Electrical, and Magnetic Properties of ZrO₂ Added MnZn Ferrites / Z. Lan, Z. Yu, K. Sun, Z. Xu, H. Ji // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 2008. – V. 44. – P. 2107 – 2112.
61. Rezlescu, E. The influence of additives on the properties of Ni-Zn ferrite used in magnetic heads / E. Rezlescu, N. Rezlescu, C. Pasnicu, M.L. Craus, D.P. Popa // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1992. – V. 117. – P. 448 – 454.
62. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия,

1978. – 360 c.

63. Ruiz, M.S. Electromagnetic properties of lithium zinc ferrites doped with aluminum / M.S. Ruiz, S.E. Jacobo // *Physica B*. – 2012. – V. 407. – P. 3274–3277.

64. Kong, L.B. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics III. Complex relative permeability and magneto-dielectric properties / L.B. Kong, M.L.S. Teo, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 459. – P. 576–582.

65. Teo, M.L.S. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics I. Densification behavior and microstructure development / M.L.S. Teo, L.B. Kong, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V.459. – P. 557–566.

66. Jia, L. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application / Lijun Jia, Yuanpei Zhao, Fei Xie, Qiang Li, Yuanxun Li, Cheng Liu, Huaiwu Zhang // *AIP Advances*. – 2016. – V.6. – 056214.

67. Muthafar, F. Al-Hilli Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites / Muthafar F. Al-Hilli, Sean Li, Kassim S. Kassim // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – V. 324. – P. 873–879.

68. Rakshit, S.K. Thermodynamic studies on lithium ferrites / S.K. Rakshit, S.C. Parida, Y.P. Naik, Ziley Singh Chaudhary, V. Venugopal // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V.184. – P. 1186–1194.

69. Karanskij, V.V. Gradient Structures of Ni–Zn Ferrites for Electromagnetic Radiation Protection Devices / V.V. Karanskij, S.V. Smirnov, A.S. Klimov, E.V. Savruk // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – V.12. – P. 1185 – 1190.

70. Karanskij, V.V. Structural transformations in Mn–Zn ferrite under low-energy electron beam treatment / V.V. Karanskij, A.S. Klimov, S.V. Smirnov // *Vacuum*. – 2020. – V.173. 109115.

71. Karanskij, V.V. Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrites modified by a low-energy electron beam / V.V. Karanskij, S.V. Smirnov, A.S. Klimov, E.V. Savruk // *Applied Physics*. – 2020. – V. 2. – P. 72 – 77.

72. Klimov, A.S. Electron beam sintering of Mn-Zn ferrites using a forevacuum plasma electron source / A.S. Klimov, I.Y. Bakeev, A.A. Zenin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2064(1). 012050.

73. Klimov, A.S. Influence of electron-beam heating modes on the structure of composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics / A.S. Klimov, I.Y. Bakeev, A.A. Zenin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2064(1). 012049.

74. Klimov, A.S. Electron Beam Sintering of Composite $Al_2O_3-ZrO_2$ Ceramics in the Forevacuum Pressure Range / A.S. Klimov, I.Y. Bakeev, E. Oks, A.A. Zenin // *Coatings*. – 2022. – V. 12(2). 278.

75. Костишин, В.Г. Получение методом радиационно-термического спекания MgZn-ферритов с уровнем свойств NiZn-феррита марки 600НН / В.Г. Костишин, В.Г. Андреев, И.И. Канева, Л.В. Панина, Д.Н. Читанов, Н.А. Юданов, А.С. Комлев, А.Н. Николаев // *Известия Юго-Западного государственного университета*. – 2013. – №5(50). – С. 228 – 235.

76. Kostishin, V.G. Preparation of 2000NN ferrite ceramics by a complete and a short radiation-enhanced thermal sintering process / V.G. Kostishin, V.G. Andreev, V.V. Korovushkin, D.N. Chitanov, N.A. Yudanov, A.T. Morchenko, A.S. Komlev, A.Yu. Adamtsov, A.N. Nikolaev // *Inorganic Materials*. – 2014. – V.50. – P. 1317.

77. Isaev, I.M. Magnetic and Radio-Absorbing Properties of Polycrystalline $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ Spinel Ferrite / I.M. Isaev, V.G. Kostishin, V.V. Korovushkin, D.V. Salogub, R.I. Shakirzyanov, A.V. Timofeev, A. Yu. Mironovich // *Technical Physics*. – 2021. – V.66 – P. 1216 – 1220.

78. Костишин, В.Г. Радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов поливиниловый спирт/Ni-Zn феррит / В.Г. Костишин, И.М. Исаев, Р.И. Шакирзянов, Д.В. Салогуб, А.Р. Каюмова, В.К. Олицкий // *Журнал технической физики*. – 2022. – Т.92. – №1. – С.131 – 137.

79. Zhuravlev, V.A. Radiation-thermal synthesis of W-type hexaferrites / V.A.

Zhuravlev, E.P. Naiden, R.V. Minin, V.I. Itin, V.I. Suslyayev, E.Yu. Korovin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81. – Article number 012003.

80. Журавлев, В.А. Магнитокристаллическая анизотропия и спин-ориентационные фазовые переходы гексаферрита Co_2Z , легированного ионами Ti^{4+} и Zn^{2+} / А.В. Журавлев, В.В. Атамасов, Г.И. Маленко, В.А. Журавлев // Известия вузов. Физика. – 2019. – Т.62. – №10. – С. 162 – 169.

81. Zhuravlev, V.A. Influence of different organic fuels on the phase composition, structure parameters and magnetic properties of hexaferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized by the sol-gel combustion / V.A. Zhuravlev, V.I. Itin, R.V. Minin, Y.M. Lopushnyak, V.A. Svetlichnyi, I.N. Lapin, D.A. Velikanov, I.Y. Lilenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 771, № 15. – P. 686–698.

82. Surzhikov, A.P. Investigation of sintering behavior of $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ ceramic green body by means of non-isothermal dilatometry and thermokinetic analysis / A.P. Surzhikov, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, I.P. Vasil'ev, A.V. Chernyavskii // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2017. – V. 128. – P. 787– 794.

83. Бляссе, Ж. Кристаллохимия феррошпинелей / Ж. Бляссе. – М.: Металлургия, 1968. – 184 с.

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

85. Канева, И.И. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники: Практикум / И.И. Канева, Д.Г. Крутогин, В.Г. Андреев, Л.М. Летюк, под ред. Л.М. Летюка. – М.: МИСиС, 2005. – 155 с.

86. Zhong, Yu. Effect of Bi_2O_3 on properties of lithium- zinc ferrite / Yu Zhong, Chen Dai-Zhong, Lan Zhong-Wen, Jiang Xiao-Na, Liu Bao-Yuan // Journal of Inorganic Materials. – 2007. – V. 22. – P. 1173 – 1177.

87. Liao, Y. Microstructure and enhanced magnetic properties of low-temperature sintered LiZnTiMn ferrite ceramics with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ additive / Y. Liao, Y. Wang, Z. Chen, X. Wang, J. Li, R. Guo, C. Liu, G. Gan, G. Wang, Y. Li, H. Zhang // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 487 – 492.

88. Jia, L. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application / L. Jia, Y. Zhao, F. Xie, Q. Li, Y. Li, Ch. Liu, H. Zhang // *AIP Advances*. – 2016. – V.6. – 056214.
89. Trusova, E.A. Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics / E.A. Trusova, A.A. Khrushcheva, K.V. Vokhmintcev // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. – P. 1977 – 1981.
90. Kuzjukevics, A. Characterization of yttria-doped zirconia powders produced by plasma-chemical method / A. Kuzjukevics, S. Linderoth, J. Grabis // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 92. – P. 253 – 260.
91. Vasiljev, I.P. Investigation of the structural-phase state of ultrafine plasmochemical ZrO₂(Y) powders / I.P. Vasiljev, S.A. Gyngazov, T.S. Franguljyan, V.M. Khaydukova, T.S. Mylnikova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – V. 66. – P. 1 – 5.
92. Vasiljev, I.P. Thermal transformations in ultrafine plasmochemical zirconium dioxide powders / I.P. Vasiljev, A.P. Surzhikov, S.A. Gyngazov, T.S. Franguljyan // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 119. – P. 1603 – 1609.
93. Васильев, И.П. Диагностика полиморфных фазовых превращений в ультрадисперсных порошках диоксида циркония методами термического анализа / И.П. Васильев, С.Е. Тотьменинов // *Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее: сборник научных трудов II Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых*. – Томск: ТПУ, 2013 – Т. 1. – С. 34 – 38.
94. Ghyngazov, S.A. Effect of additives on sintering of zirconia ceramics / S.A. Ghyngazov, S.A. Shevelev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 134. – P. 45 – 49.
95. Каретников, Г.С. Практикум по физической химии / Г.С. Каретников, Н.А.Козырева, В.И. Кудряшов и др.. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
96. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов. – М.: ОНТИ, 1939. – 187 с.
97. Трухин, В.И. Самообращение намагниченности природных и

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

98. Малышев, В.А. Измерение удельного сопротивления полупроводниковых материалов методом сопротивления растекания // Обзоры по электронной технике. Сер. 2. – М.: ЦНИИ Электроника, – 1974. – Вып.6. – С. 42 – 44.

99. Clarysse, T. Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe / T. Clarysse, D. Vanhaeren, I. Hoflijck, W. Vandervorst // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – V. 47 – P. 123 – 206.

100. Павлов, Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л.П. Павлов. – М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.

101. Keysight 16454A Magnetic Material Test Fixture [Электронный ресурс] // Эксплуатация и руководство пользования, - 2017. - №6. - Режим доступа: <http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/16454-90020.pdf>

102. Chalapat, K. Wideband Reference-Plane Invariant Method for Measuring Electromagnetic Parameters of Materials / K. Chalapat, K. Sarvala, Li Jian, G.S. Paraoanu, // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2009. – V.57. – P. 2257 – 2267.

103. Wang, T. Certification of reference materials of Alumel, nickel and iron for Curie point / T. Wang, H. Wang, F. Wang, J. Li, Q. Zhang, X. Huang // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V.131. – P. 1979 – 1985.

104. Garn, P.D. Reference materials for thermogravimetry / P.D. Garn, O. Menis, H.G. Wiedemann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1981. – V.20. – P. 185 – 204.

105. Николаев, Е.В. Получение литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов и нагрев в пучке электронов: дис. ... кан. тех. наук: 01.04.07 / Николаев Евгений Владимирович. – Томск, 2018. – 170 с.

106. Суржиков, А.П. Исследование структуры и электромагнитных свойств литиевой ферритовой керамики LiFe_5O_8 , полученной на основе ультрадисперсного

оксида железа / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев, С.П. Журавков // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, №. 10. – С. 41 – 46.

107. Lysenko, E. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high energy ball mill / E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. –V.134. – P.127 – 133.

108. Суржиков, А.П. Образование LiFe_5O_8 из механоактивированной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, О.Г. Васильева // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, №. 1/2. – С. 159 – 162.

109. Суржиков, А.П. Исследование влияния механоактивации исходных реагентов на неизотермический синтез литиевого феррита / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, А.М. Притулов, О.Г. Казаковская // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, №.6. – С. 69 – 74.

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

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

112. Surzhikov, A.P. Kinetics of phase formation in a $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ system during radiation-thermal synthesis / A.P. Surzhikov, E.A. Vasendina, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – V.5, №2. – P.102 – 106.

113. Vlasov, V.A. High Energy Effect in Li-Ti-Zn Ferrite Synthesis / V.A. Vlasov, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev // Proceedings International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – Новосибирск: IEEE Russia Siberia Section, 2015.

114. Lysenko, E. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high energy ball mill / E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. –V.134. – P.127 – 133.

115. Lysenko, E.N. Microstructure and electromagnetic properties of LiFe_5O_8 ferrite ceramics prepared from wet- and dry-milled powders / E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.V. Malyshev, E.A. Sheveleva, A.P. Surzhikov // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 23935 – 23941.

116. Husemann, K. Feinmahlung und mechanische aktivierung von eisenpulver / K. Husemann, C. Bernhardt, H. Heegn // *Powder Technology*. – 1976. – V. 14. – P. 41 – 49.

117. Bernhardt, C. Mechanical Activation in Fine Grinding Mills Zur mechanischen Aktivierung in Feinzerkleinerungsmaschinen / C. Bernhardt, H. Heegn // *Dechema Monographs*. – 1975. – V. 79. – P. 213 – 225.

118. Лысенко, Е.Н., Радиационно-термическая активация диффузии кислорода в поликристаллических литий-титановых ферритах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Лысенко Елена Николаевна. – Томск, 2003. – 168 с.

119. Nikolaev, E.V. Dilatometric and kinetic analysis of sintering Li–Zn ferrite ceramics from milled reagents / E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov, S.A. Ghyngazov, S.V. Bordunov, S.A. Nikolaeva // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V.142. – P. 1783 – 1789.

120. Mürbe, J. Ni-Cu-Zn Ferrites for low temperature firing: II. Effects of powder morphology and Bi_2O_3 addition on microstructure and permeability / J. Mürbe, J. Töpfer // *Journal of Electroceramics*. – 2006. – V. 16. – P. 199 – 205.

121. Jander, W.I. / W.I. Jander // *Angewandte Chemie*. – 1928. – V.41, №3. – P. 75 – 79.

122. Konvička, T. Investigation of the non-isothermal kinetic of the formation of ZnFe_2O_4 and ZnCr_2O_4 . / T. Konvička, P. Mošner, Z. Šolc // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – V. 60. – P. 629 – 640.

123. Lysenko, E.N. 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(2). – P. 2736 – 2741.

124. Nikolaeva, S.A. Dilatometric analysis of sintering lithium-titanium-zinc

ferrite with ZrO_2 additive / S.A. Nikolaeva, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2022. – V. 147(2). – P. 1091 – 1096.

125. 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.

126. Ravinder, D. Effect of sintering temperature on electrical conductivity of mixed lithium–cadmium ferrites / D. Ravinder // *Materials Letters*. – 1999. – V. 40. – P. 198 – 203.

127. Ravinder, D. Electrical conductivity and thermoelectric power studies of aluminium-substituted lithium ferrites / D. Ravinder, G. R. Mohan, D. R. Sagar, Prankishan, N. Kumar // *Materials Letters*. – 2000. – V. 43. – P. 122 – 128.

128. Fu, Y.P. Electrical and magnetic properties of magnesium-substituted lithium ferrite / Yen-Pei Fu, Shao-Hua Hu // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – P. 1311 – 1317.

129. Liu, B. Microstructure and DC electrical conductivity of spinel nickel ferrite sintered in air and nitrogen atmospheres / B. Liu, K. Zhou, Z. Li, D. Zhang, L. Zhang // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – P. 1668 – 1671.

130. Mazen, S.A. The conduction mechanism of Li–Ga ferrite / S.A. Mazen, S.F. Mansour, T.A. Elmosalami, H.M. Zaki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472. – P. 307 – 313.

131. Manjula, R. Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of some lithium-titanium ferrites / R. Manjula, V.R.K. Murthy, J. Sobhanadri // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – V.59. – P. 2929–2932.

132. Koops, C.G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / C.G. Koops // *Physical Review*. – 1951. – V.83. – P. 121–124.

133. Суржиков, А.П. Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики / А.П. Суржиков, А.М. Притулов. – М.: Энергоатомиздат, 1998. – 217 с.

134. Суржиков, А.П. Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко // Перспективные материалы. – 1999. – №6. С. 90 – 94.
135. Haque, M. Influence of CuO and sintering temperature on the microstructure and magnetic properties of Mg–Cu–Zn ferrites / M. Manjurul Haque, M. Huq, M.A. Hakim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – P. 2792 – 2799.
136. Петрова, А. Разработка неразрушающего метода контроля дефектности ферритовой керамики на основе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости: дис. ... кан. тех. наук: 05.11.13 / Петрова Анна. – Томск, 2020. – 129 с.
137. Zhuravlev, V.A. Analysis and correction of the magnetic permeability spectra of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ hexaferrite by using Cramers-Kronig relations / V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyayev // Russian Physics Journal. – 2006. – V.49. – P. 840 – 846.
138. Smit, J. Ferrites / J. Smit, H.P.J. Wijn, J. Wiley: New York, 1959. p. 504.
139. Ранкис, Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис, – Рига: Зинатне, 1981. – 384 с.
140. Gieraltowski, A. Domain wall size and magnetic losses in frequency spectra of ferrites and garnets / A. Gieraltowski, A. Globus // IEEE Transactions on Magnetics, – 1977. – V. 13. – P. 1357 – 1359.
141. Гуревич, А.Г. Магнитные колебания и волны / А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков, – Физматлит, 1994. – 464 с.
142. 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: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 110. 012091.
143. Lysenko, E.N. 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.

Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационного исследования в учебной и научной деятельности НИ ТПУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по образовательной
деятельности НИ ТПУ

М.А. Соловьев

2022 г.

АКТ

«06» 05 2022г.

Проверка использования результатов кандидатской диссертации «Литиевые и литий-титан-цинк-марганцевые ферриты, модифицированные диоксидом циркония» Николаевой Светланы Андреевны, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в учебной и научной-образовательной деятельности Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Составлен комиссией:

Председатель: Суржиков А.П., заведующий кафедрой-руководитель
отделения контроля и диагностики (ОКД)

Члены комиссии: Шевелева Е.А., доцент ОКД
Гальцева О.В., доцент ОКД

В период с «04» мая 2022г. по «06» мая 2022г. комиссия провела проверку об использовании результатов кандидатской диссертации Николаевой С.А. в учебную и научно-образовательную деятельности ТПУ, и постановила, что разработанный технологический способ получения магнитных образцов сложного химического состава, предназначенный для задач контроля качества ферритовых материалов, используется при выполнении лабораторных работ и при решении учебно-исследовательских задач по следующим курсам: «Физические методы контроля», «Методы и средства измерений, испытаний и контроля. Часть 1», «Неразрушающий контроль и диагностика», «Метрологическое обеспечение средств неразрушающего контроля», «УИРС», «НИРС» бакалаврами и магистрами направления «Приборостроение», а также при выполнении выпускных квалификационных работ.

Председатель комиссии:  Суржиков А.П.

Члены комиссии:  Шевелева Е.А.

 Гальцева О.В.

Приложение 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Расчет энергии активации ферритов двухзондовым методом с определением сопутствующих характеристик»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2022619412

Расчет энергии активации ферритов двухзондовым методом с определением сопутствующих характеристик

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

Авторы: *Васильев Иван Петрович (RU), Николаев Евгений Владимирович (RU), Николаева Светлана Андреевна (RU)*

Заявка № **2022618043**
Дата поступления **04 мая 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **20 мая 2022 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Зубов

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 68c60077b14e2020b4e3bd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Документ создан с помощью ПО по 26.05.2023