

на правах рукописи

Шабардин Руслан Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАДИАЦИОННО-
ТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ ЛИТИЙ ТИТАНОВОЙ
ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ**

Специальность 05.17.11. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Томск –2004

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

Научный руководитель:

доктор физико-математических
наук, профессор

Суржиков Анатолий
Петрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Слосман Аркадий Иосифович
Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация:

ЗАО “ЦНИИМАШ-ПОЛИКОМП”
г. Королев, Московская обл.

Защита состоится 27 декабря 2004 г. в 15 часов на заседании
диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом
университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ТПУ

Автореферат разослан 25 ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Ферриты являются ключевым элементом большинства современных электронных и радиотехнических устройств. Наиболее распространенной технологией изготовления ферритовых изделий является керамический метод, основанный на твердофазовом взаимодействии компактированных порошков при их нагреве до высоких температур. Метод привлекает своей простотой и доступностью, однако для таких практически важных составов, как литиевые феррошпинели его возможности в классическом исполнении серьезно ограничены низкой термической стабильностью некоторых компонентов исходных порошков и не полной ферритизацией шихты. По этой причине нарушается заданная стехиометрии материала, возрастает вероятность появления побочных фазовых включений, снижается химическая и структурная гомогенность продукта. В результате возрастает выход бракованной продукции и снижается воспроизводимость свойств материала. В связи с этим борьба с улетучиванием компонентов относится к числу актуальнейших проблем керамического материаловедения ферритов.

Традиционные подходы к решению этой проблемы основываются на применении специальных технологических режимов, таких как, например, многоступенчатый подъем температуры с промежуточными дошихтовками и многократными помолами. Однако такие методы чрезвычайно трудоемки, многооперационны и сложны в исполнении. Кроме того, возрастает опасность загрязнения продукта при выполнении промежуточных операций, а также при взаимодействии с футировкой во время дополнительных обжигов.

Этих недостатков в значительной степени лишены радиационно-термические (РТ) методы спекания, использующие для разогрева прессовок облучение интенсивными пучками высокоэнергетических электронов. Работы, выполненные томскими, новосибирскими и с-петербургскими исследователями доказали эффект РТ интенсификации твердофазовых реакций и установили основные закономерности его проявления. Однако эти работы носят, в основном, академический характер, рассматривают отдельные стороны явления и не могут служить экспериментальной базой при разработке РТ технологии спекания ферритов.

Работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета по межвузовской научно-технической комплексной программе "Поисковые и прикладные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и техники" (подпрограмма п.т.401 "Перспективные материалы") и по проекту РФФИ № 97-02-16674 "Радиационная интенсификация спекания порошковых неорганических материалов".

Цель работы Разработка технологического режима радиационно-термического спекания литий-титановой ферритовой керамики и изделий из нее с привлечением чувствительных магнитных методов контроля за структурным совершенством получаемого материала.

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

- исследование дозовых и температурных закономерностей формирования основных физико-механических характеристик в условиях РТ спекания литий-титановых ферритов;
- определение оптимальных температурно-временных условий облучения ферритов 3СЧ18;
- разработка высокочувствительного магнитного метода оценки структурной и химической гомогенности ферритовой керамики;
- разработка схемы технологической линии для РТ спекания изделий из литий-титановых ферритов.

Научная новизна

1. Установлены важнейшие закономерности изменения комплекса физико-механических характеристик ферритов, спекаемых по радиационно-термической технологии, свидетельствующие об интенсификации процессов формирования керамической структуры. Мощное электронное облучение за счет специфики выделения энергии частиц и последующей ее диссипации инициирует структурные преобразования, обеспечивающие повышенные значения ряда характеристик ферритовой керамики.
2. Показано, что существенным фактором, обеспечивающим эффективность радиационно-термического спекания ферритовой керамики является сохранение исходной неравновесной дефектности порошинок вследствие высоких скоростей нагрева материалов электронным пучком.
3. Впервые выявлена взаимосвязь между однородностью структуры ферромагнетика и характером термостимулированного изменения намагниченности и начальной магнитной проницаемости ферритов в окрестности температуры Кюри. На основе этой взаимосвязи предложен высокочувствительный метод контроля за гомогенностью ферритовой керамики.

Практическая ценность Полученные экспериментальные данные по оптимальному режиму облучения литиевых ферритов могут быть использованы при практической реализации технологии радиационно-термического спекания керамики на основе литий-титановых феррошпинелей. Изготовленные по этой технологии изделия имеют улучшенные магнитные характеристики по индукции насыщения, коэрцитивной силе и коэффициенту прямоугольности, причем длительность производственного цикла может быть сокращена в десятки раз. Методика магнитного анализа дефектного состояния ферритовой керамики мо-

жет использоваться на предприятиях, производящих магнитные керамические материалы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Радиационно-термический способ нагрева интенсифицирует процессы спекания ферритовой керамики, сопровождающиеся ускоренным формированием комплекса нормативных физико-механических характеристик материала.
2. Скорость термостимулированного изменения намагниченности и начальной магнитной проницаемости ферритов в окрестности температуры Кюри, а также температурный ход магнитной проницаемости являются структурно-чувствительными характеристиками материала. Разработанные оригинальные методы, основанные на измерении температурных зависимостей магнитных свойств, позволяют осуществлять оперативный контроль интегральной структурной и фазовой однородности ферритовой керамики.
3. Разработанный оптимальный режим и технологическая схема радиационно-термического спекания литий-титановых ферритовых образцов и изделий обеспечивают получение высококачественной продукции.

Апробация работы Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на: Международных конференциях "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, 1998г, 2002г., 2004г.); Областной научно-практической конференции аспирантов и молодых ученых "Современная техника и технологии" (Томск, 1998г.); Международных конференциях «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 1998 г., 2001г., 2004г.); Всероссийских научных конференциях "Перспективные материалы, технологии, конструкции" (Красноярск, 1998г., 1999г., 2001г.); Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства" (Екатеринбург, 2000г.); Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, информатизация» (Барнаул, 2001г.); Международных совещаниях «Радиационная физика твёрдого тела» (Севастополь, 2001 г., 2003г., 2004г.); Международной научно-технической конференции «Межфазная релаксация в полиматериалах» (Москва, 2001г.); Конференции молодых ученых «Современные проблемы радиационной физики твёрдого тела» (Томск, 2001г.); Международной научно-практической конференции «САКС-2001», 2001г.; Международной конференции «Физика твёрдого тела» (Усть-Каменогорск, 2002г.); Международной научно-технической конференции «Тонкие пленки и слоистые материалы» (Москва, 2002г.); Всероссийская конференция ВНКСФ-9 «Материаловедение и физические методы исследования» (Красноярск, 2003г.); Всероссийской школе-семинаре «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Томск, 2003г.); Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2004г.).

Публикации Основное содержание работы отражено в 33 публикациях, в том числе и патенте Российской Федерации (№ 2168156).

Объем и структура диссертации Диссертация изложена на 161 страницах и состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка используемой литературы из 141 наименования. Диссертация содержит 57 рисунков и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приводится обзор литературных данных по физико-химическим свойствам ферритов и керамической технологии их изготовления, а также по взаимосвязи структурных дефектов поликристаллических ферритов с электромагнитными свойствами. Определены недостатки существующей технологии производства СВЧ ферритов литиевой группы и рассмотрены известные методы борьбы с этими недостатками. Рассмотрены существующие методы исследования фазового состава и структурной дефектности ферритов. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования и представлено основных измерительных методик.

Объектом исследования являлась литий-титановая феррошпинель марки ЗСЧ18, синтезированная по керамической технологии из механической смеси окислов и карбонатов. Состав смеси (в вес. %): Li_2CO_3 -11,2; TiO_2 -18,65; ZnO -7,6; MnCO_3 -2,74; Fe_2O_3 -59,81. По данным рентгеновского анализа степень ферритизации шихты составляет ~ 75 %. Заготовки образцов формовались односторонним холодным прессованием под давлением 130 МПа в виде колец с внешним диаметром 21,3 мм и сечением 2,5x2 мм².

Образцы спекались на воздухе в радиационно-термическом (РТ) и термическом (Т) режимах. РТ- спекание осуществлялось облучением прессовок импульсным пучком электронов с энергией 2,5 МэВ (ускоритель электронов ИЛУ-6 ИЯФ, СО РАН, г. Новосибирск). Ток пучка в импульсе составлял ~0,4 А, длительность импульса – 500 мкс, частота следования импульсов – 5...50 Гц, скорость разогрева прессовок - до 1000 градусов в минуту. Для экспериментов по исследованию характеристик ферритов облучаемые образцы размещались в ячейке из легковесного шамота. Со стороны облучения ячейка накрывалась радиационно-прозрачным тепловым экраном. Для экспериментов по отработке элементов технологической линии РТ спекания фазовращателей использовалась ячейка специальной конструкции, позволяющая осуществлять вращение заготовок в процессе облучения.

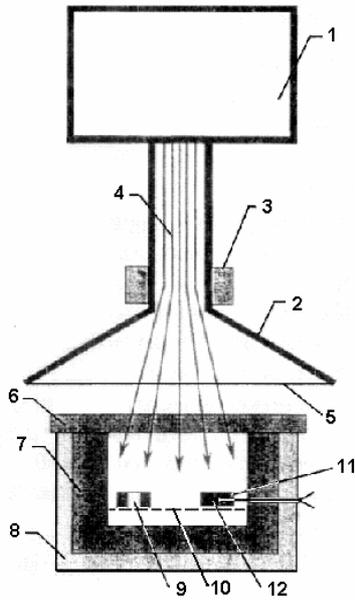


Рис. 1 Схема РТ-спекания для экспериментов по исследованию характеристик ферритов. 1 – ускоритель ИЛУ-6; 2 – выпускной растроб; 3 – электромагнитная система сканирования пучка; 4 – поток электронов; 5 – выходная титановая фольга; 6 – протектор из шамота; 7 – теплоизоляция из шамота; 8 – металлический корпус; 9 – облучаемый образец; 10 – подложка из платиновой сетки; 11 – терморпара; 12 – контрольный образец.

Термическое спекание проводилось в предварительно разогретой электрической печи сопротивления. Загрузка образцов в предварительно разогретую до заданной температуры печь обеспечивало скорость нагревания, сопоставимую со скоростью радиационного разогрева. Конструкция ячейки и методика контроля температуры аналогичны использованным при РТ-спекании.

Для измерения начальной магнитной проницаемости и ее температурной зависимости была собрана установка на базе цифрового усилителя L, C, R E7-12. Частота намагничивающего поля составляла 1 МГц. Измерения параметров петли гистерезиса осуществлялись на установке, состоящей из феррометра Ф5063, генератора ГЗ-109 и измерительной ячейки. Нагрев измерительной ячейки производился источником питания П4209, управляемым программируемым терморегулятором «ВАРТА» ТП403.

Измерение намагниченности вблизи температуры Кюри проводилось на оригинальной установке, созданной нами на базе дериватографа Q-1500D фирмы Paulik. Рентгеновские измерения проводились на дифрактометре ДРОН-4-07 на монохроматизированном Fe K_{α} -излучении. Сбор и регистрация данных, а также обработка дифрактограмм осуществлялись при помощи ПЭВМ и пакета прикладных программ. Измерения механических, электрических и микроструктурных характеристик производились на соответствующей стандартной аппаратуре.

Третья глава посвящена разработке магнитных методов контроля за интегральной дефектностью керамических ферритов, основанных на измерениях температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости $\mu_n(T)$, а также скорости изменения проницаемости и намагниченности в окрестностях температуры Кюри. Постановка данной задачи исследования обусловлена тем, что при оптимизации новых технологических процессов требуется постоянный и

оперативный контроль за всей совокупностью дефектов, влияющих на магнитные свойства ферритов. Существующие методы в своем большинстве трудоемки, избирательны к определенным видам дефектов, либо обладают низкой чувствительностью. К достоинствам разрабатываемых в работе методов относятся их высокая чувствительность, отсутствие избирательности к конкретному виду дефектов, техническая простота и экспрессность измерений. Существенно, что измеряемые сигналы формируются всем объемом образца и поэтому извлекаемая информация характеризует усредненную дефектность материала в целом.

Для установления связи экспериментальных зависимостей $\mu_n(T)$ с дефектностью материала нами совместно с Никифорова И.В. предложено аналитическое описание кривых $\mu_n(T)$, основывающееся на известном соотношении между $\mu_n(T)$, намагниченностью насыщения M_s , константой кристаллографической анизотропии K_1 , константой магнитострикции λ_s и величиной упругих напряжений σ :

$$\mu_n - 1 = \left[M_s^r / (K_1 + \lambda_s \sigma) \right]^g;$$

где: r, g - численные параметры. Используя приближение степенной зависимости $M_s(T)$, $\lambda_s(T)$ и $K(T)$ от температуры впервые была получена в явном виде функциональная связь μ_n с температурой образца T :

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

где: $\alpha = \frac{K_1(0)}{M_s^r(0)}$, $\beta = \frac{\lambda_s(0)}{M_s^r(0)} \sigma$, T_c - температура Кюри; γ и δ - параметры, за-

висящие от доминирующего механизма перемагничивания. В пределах действия одного механизма отношение γ/δ является постоянным.

Величина параметров α и β обратно пропорциональна намагниченности насыщения при 0 К в степени r , что обуславливает чувствительность этих параметров к катионному распределению, диамагнитным замещениям, введению в решетку феррита катионов с иными спиновыми моментами. В силу одинаковой природы механизмов кристаллографической анизотропии и магнитострикции, введение примесей с иной энергией спин-орбитального взаимодействия, либо дефектов, искажающих локальную симметрию внутрикристаллических полей (влияние на эффект замораживания орбитальных моментов) вызовут коррелированное изменение констант $K_1(0)$ и $\lambda_s(0)$.

Поэтому отношение β/a будет пропорционально среднему уровню упругих напряжений σ . Учитывая, что любые несовершенства кристаллической решетки являются источниками микродеформаций, параметр β/a будет характеризовать общую (интегральную) дефектность материала.

Для экспериментальной апробации полученного уравнения, связывающего температурный ход $\mu_n(T)$ с дефектностью ферритовой керамики, были изготовлены модельные образцы с преднамеренно введенными межзеренными фазовыми включениями оксида алюминия содержанием 0,05...1,0 мас.%. После спекания при $T=1100^{\circ}\text{C}$ длительностью 60 мин и измерения зависимостей $\mu_n(T)$ экспериментальные кривые аппроксимировались уравнением (1). Затем определялся параметр β/a , который сопоставлялся с данными физического уширения

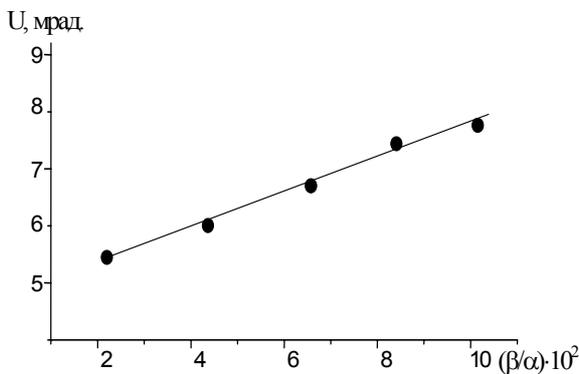


Рис.2 Зависимость ширины рентгеновского рефлекса (400) от параметра β/a

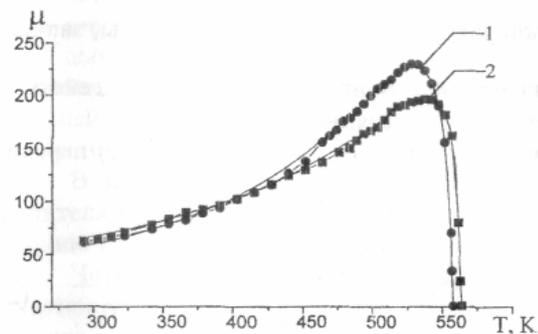


Рис.3 Температурные зависимости $\mu_n(T)$ для чистого (1) и легированного оксидом алюминия 0,2 в. % (2)

дифракционных отражений от плоскостей (400) и (800), полученными на тех же образцах. Результаты сопоставления приведены на рис. 2, из которого следует правомерность интерпретации параметра β/a . Анализ уравнения (1) и экспериментальные кривые (рис. 3) показывают, что чем совершенней структура образцов, тем больше величина $\mu_{n, \text{max}}$ в максимуме зависимостей $\mu_n(T)$. Таким образом, величина $\mu_{n, \text{max}}$ так же является критерием совершенства ферритовых изделий.

Существенное влияние на свойства магнитомягких ферритов оказывает химическая однородность материала. Анализ однородности ферритов на основе измерения зависимостей $\mu_n(T)$ затруднен, поскольку на торможение изгиба и смещения доменных границ более эффективно влияют структурные дефекты материала. Поэтому нами предложен метод оценки однородности ферритов по характеру распада доменной структуры в окрестностях температуры Кюри. Идейной основой метода служит сильная зависимость температуры Кюри от химического состава феррита и от числа сверхобменных связей на формульную единицу. Вследствие этого длительность перехода феррита из ферримагнитного состояния в парамагнитное (по температурной шкале) будет сильно зависеть от

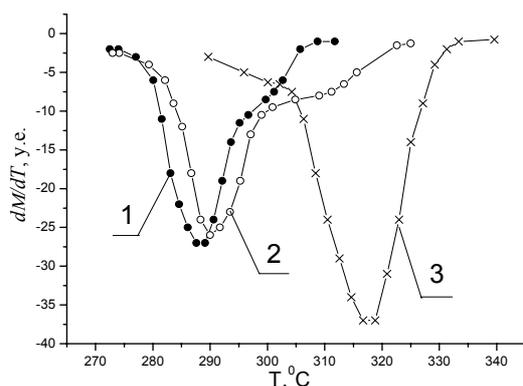


Рис.4 Температурная зависимость скорости изменения намагниченности в чистых (1), и легированных оксидом алюминия 0,6 мол.% (2) и 6 мол.% (3) образцах феррита.

$T_{сп}=1000^{\circ}\text{C}$, $t_{сг}=60$ мин.

термической выдержки. Типичный вид температурной зависимости перехода приведен на рис. 4, кривая 1. В чистом образце доминирует фаза с температурой максимальной скорости перехода в парамагнитное состояние $T_{\max} \sim 285^{\circ}\text{C}$. Присутствуют следы более высокотемпературной фазы. Введение межзеренного фазового включения увеличивает высокотемпературную составляющую, с последующим сдвигом результирующего максимума в область высоких температур (рис. 4, кривые 2, 3). Объясняется это диффузионной "очисткой" прилегающих к включению областей ферритовой матрицы, причем включение выступает в роли стока легирующих феррит элементов.

Для количественных оценок параметров перехода нами выбраны площадь пика A , положение центра тяжести перехода $T_{эф}$ и ширина пика W . Зависимости указанных параметров от концентрации добавки Al_2O_3 представлены на рис. 5. Возрастание $T_{эф}$ свидетельствует о восстановлении разорванных обменных связей между магнитоактивными катионами по мере увеличения концентрации добавки за счет диффузии легирующих компонентов в зерна. По этой же причине происходит увеличение ширины перехода W . Действительно, появление и рост зон с плавно понижающимся содержанием лигатуры должно расширять диапазон T_c , что и является причиной возрастания W . Рост площади пика является следствием увеличения его ширины. Изменения структурного совершенства по мере увеличения длительности спекания приводят к росту площади перехода и температуры $T_{эф}$ с одновременным уменьшением ширины перехода (рис. 6).

Увеличение площади перехода объясняется опережающим темпом роста намагниченности и магнитной проницаемости в области пика Гопкинсона за счет повышения совершенства микроструктуры феррита по отношению к убы-

однородности его состава. Наглядное и точное отображение такого перехода можно получить, построив температурную зависимость производной (по температуре) магнитной проницаемости материала (индуктивности) образца, либо намагниченности в постоянном магнитном поле. Для измерения скорости изменения намагниченности в постоянном поле нами была создана установка на базе дериватографа Q-1500D.

Экспериментальное доказательство возможностей метода получено нами на партии модельных образцов, содержащих включения оксида алюминия, а также на образцах, спеченных при 1000°C с различной длительностью изо-

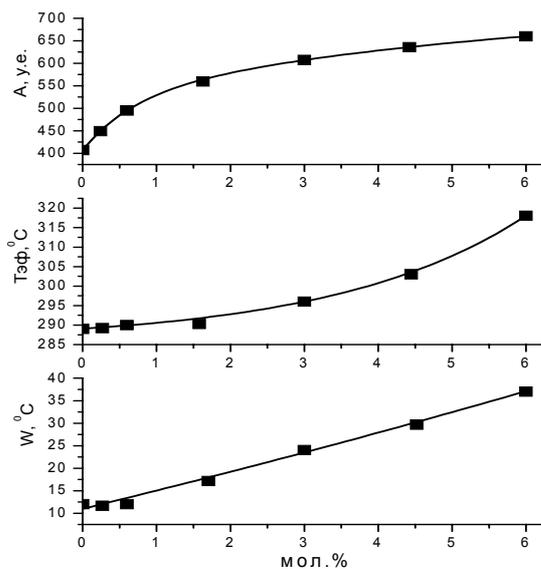


Рис.5 Концентрационные зависимости интегральных параметров функций $dM/dT = f(T)$ для образцов с добавками Al_2O_3 .

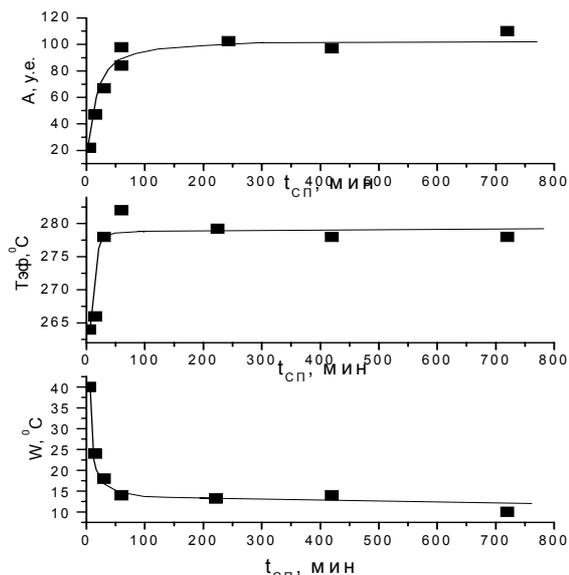


Рис.6 Зависимость интегральных параметров функций $dM/dT = f(T)$ от длительности термического спекания при $1000^{\circ}C$.

ванию ширины перехода (за счет повышения химической однородности феррита).

Об этом свидетельствует зависимость максимальной индуктивности от длительности спекания, представленная на рис. 7, кривая 1. Остальные кривые

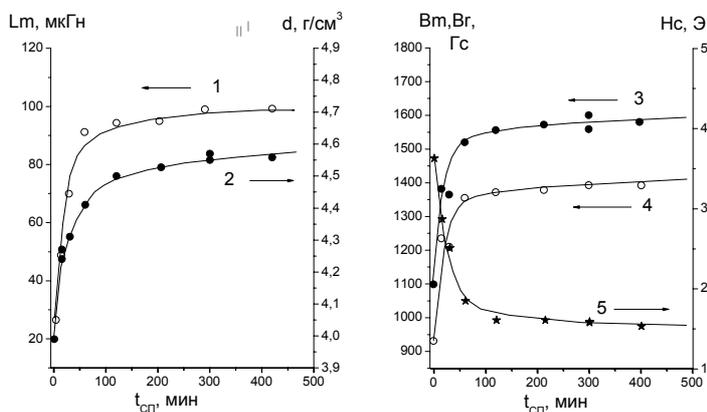


Рис.7 Зависимости максимальной индуктивности образцов (1), плотности (2), максимальной индукции (3), остаточной индукции (4) и коэрцитивной силы (5) от длительности спекания при $1000^{\circ}C$.

этого рисунка доказывают повышение структурного совершенства феррита с увеличением длительности спекания. Важно отметить, что наблюдаемое увеличение $T_{эфф}$ указывает на рост числа сверхобменных связей на формульную единицу. Но согласно теории Гильо при этом должна возрасти намагниченность насыщения и, соответственно, максимальная индукция, что и наблюдается в эксперименте (рис. 7, кривая 3).

В четвертой главе представлены результаты исследования дозовых и температурных закономерностей формирования основных физико-механических характеристик литий-титановых феррошпинелей в условиях РТ

спекания ферритов с последующим определением оптимальных температурно-временных условий облучения ферритов 3СЧ18.

Особенностью ферритов 3СЧ18 является то, что они применяются в качестве магнитного материала для фазовращателей. В этих приборах ферритовые элементы должны иметь прямоугольную петлю гистерезиса, что требует в них наличия зародышей перемагничивания, роль которых выполняют домены обратной намагниченности. Эти домены возникают на структурных несовершенствах. Поэтому при подборе режима спекания главной задачей является не получение предельно совершенной структуры, а достижение требуемого набора физико-механических свойств материала. По этой причине в нашей работе в качестве основного критерия оптимальности режима спекания феррита 3СЧ18 служило соответствие физико-механических характеристик материала нормативным значениям. Разработанные выше методы исследования структурного совершенства и химической однородности ферритов использовались для выяснения необходимого уровня интегральной дефектности керамической структуры. В качестве нормативных параметров принимались результаты измерений соответствующих величин на образцах ферритов, спеченных по традиционной термической технологии и полностью удовлетворяющих требованиям ТУ. Контролю подлежали микротвердость H , прочность на изгиб σ_{\max} , средний размер зерна \bar{l}_3 , электрическая проводимость σ , параметры петли гистерезиса B_m , B_r ,

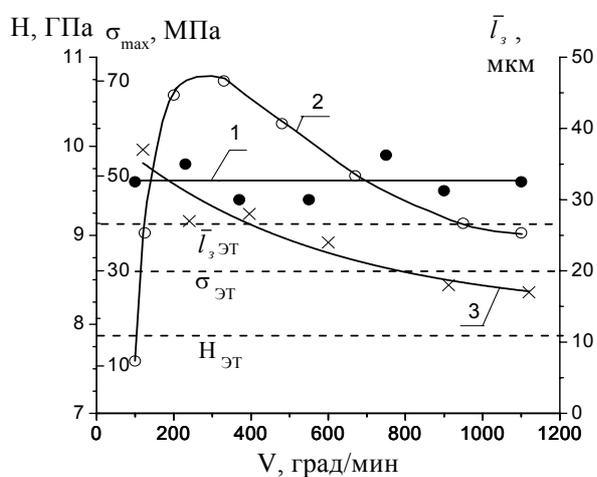


Рис.8 Зависимость микротвердости H (1), механической прочности на изгиб σ_{\max} (2) и среднего размера зерна \bar{l}_3 (3) от скорости радиационного нагрева ферритов. $T_{\text{сп}}=1100^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{сп}}=60$ мин.

H_c . Учитывая объемный характер энерговыделения, при радиационном разогреве прессовок использовались повышенные скорости нагревания в диапазоне (100-1100) град/мин. Поскольку при таких скоростях могут возникать приповерхностные градиенты температур, влияющие, в первую очередь, на механические свойства, то было проведено исследование зависимостей механических характеристик и зернистости от скорости разогрева (рис. 8). Сопоставлением с нормативными значениями (пунктирные линии) была установлена оптимальная скорость разогрева ~ 400 град/мин. Оптимизация температуры облучения достигнута нами путем измерения температурных зависимостей значений контролируемых

параметров при изохронном радиационно-термическом спекании ферритов (рис. 9).

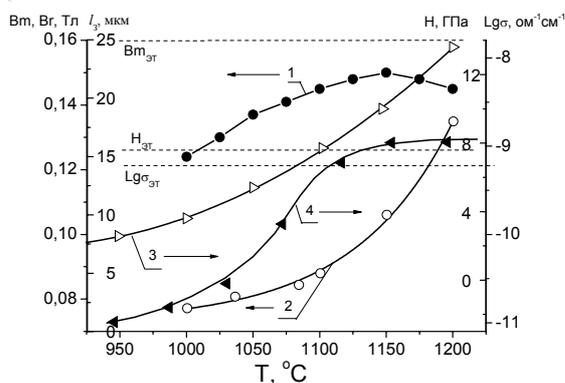


Рис.9 Зависимость индукции насыщения V_m (1), среднего размера зерна \bar{l}_3 (2), микротвердости H (3) и удельной объемной проводимости $lg\sigma$ (4) ферритов от температуры радиационного спекания. $t_{СИ}=15$ мин, скорость разогрева 800 град/мин.

При длительности спекания 15 мин наиболее близкие к нормативным значения параметров получены при температуре 1100⁰С. Дальнейшая подгонка параметров осуществлялась путем вариаций длительности облучения. Было установлено, что РТ спеканием при 1100⁰С в течение 60 мин. достигаются нормативные значения всех параметров.

По результатам исследований сформулированы оптимальные с точки зрения физико-механических характеристик условия радиационно-термического спекания литий-титановых ферритов:

1. скорость разогрева изделий 200-400

градусов в минуту;

2. окружающая среда - воздух, нормальное атмосферное давление;

3. температура спекания - 1100⁰С;

4. длительность изотермического спекания - 60 минут.

Таблица 1.

Характеристики ферритов, спеченных при 1100⁰С в течении 60 мин.

	σ , МПа	H , ГПа	H_c , А/м	V_m , Тл	Br , Тл	T_c , ⁰ С
Т-спекание	30	7,8	200	0,155	0,140	265
РТ-спекание	50	10,2	120	0,180	0,168	280

В таблице 1 приведено сравнение основные характеристик ферритов, спеченных в оптимальном режиме РТ обжига и по традиционной термической технологии. Из этих данных видно, что РТ спеченные образцы имеют более высокие значения всех параметров.

Особенностью радиационного разогрева материалов является наличие ионизирующего фактора. В неметаллических материалах это может приводить к метастабильным преобразованиям в веществе на электронном уровне. Следствием этого может быть нестабильность характеристик феррита, что неприемлемо для практики. Стабильность параметров может быть обеспечена только соответствующими структурными преобразованиями, схожими с теми, что реализуются при традиционном термическом спекании.

В связи с этим, разработанными в диссертации магнитными методами были проведены кинетические исследования интегральной дефектности ферритов, спеченных при оптимальной температуре РТ воздействия 1100°C с целью установления закономерных связей между эволюцией интегральной дефектности ферритов и формированием их эксплуатационных характеристик в условиях облучения.

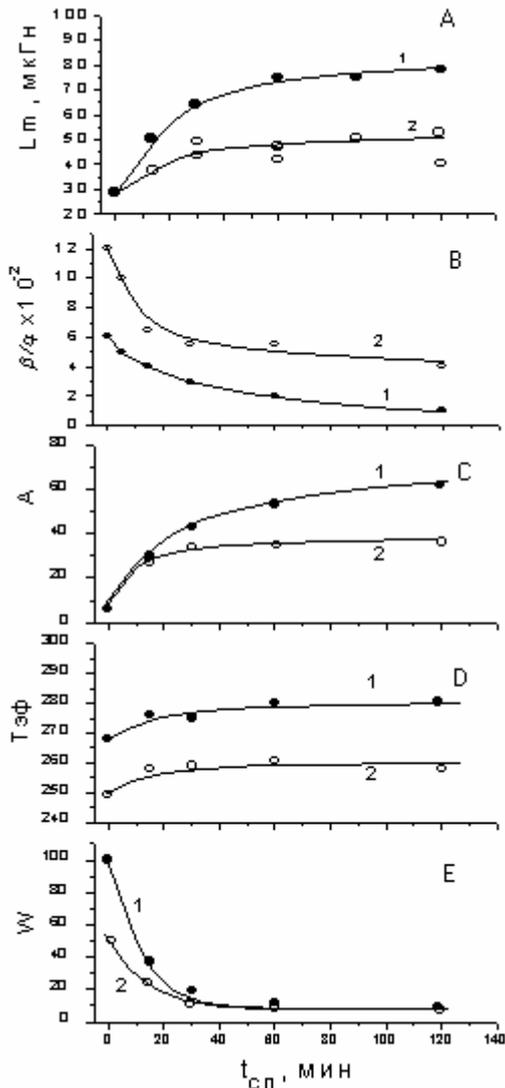


Рис.10 Кинетические зависимости максимальной индуктивности (а) и параметра β/α (b) температурного хода L (Т), а также интегральных параметров A (с), $T_{эф}$ (d), W (e) функции $dL/dT=f(T)$ для РТ(1) и Т(2) режимов спекания при 1100°C .

Установленные выше оптимальные условия РТ спекания определены за счет достаточно трудоемких экспериментов. Такой подход неприемлем для оперативного регулирования процесса

облучения.

Из сравнения кинетических зависимостей структурных параметров для Т и РТ режимов спекания (рис. 10) видно, что подвижность доменных границ в высокотемпературной области более высока (рис. 10 а), а уровень упругих напряжений более низок (рис. 10 b) для образцов, спеченных в РТ режиме. О более низком уровне упругих напряжений в РТ спеченных образцах свидетельствуют и данные по ширине рентгеновских отражений.

Кинетические зависимости интегральных характеристик скоростей распада доменной структуры (рис.10 с,d,e) свидетельствуют о том, что при временах спекания 60 мин и более химическая гомогенность ферритов (параметр W) предельно высока и практически одинакова для обоих режимов спекания. Вместе с тем, более высокие значения $T_{эф}$ и параметра A свидетельствуют о более глубоком подавлении в РТ режиме источников разрыва связей между магнитоактивными катионами (вакансии, микропоры и т.п.). Таким образом, в основе ускоренного формирования физико-механических характеристик при РТ спекании литиевых ферритов лежит более высокое структурное совершенство материала. Следовательно, достигнутые значения характеристик являются стабильными.

Установленные выше оптимальные

спекания, необходимость которого возникает при использовании ферритового порошка иной предыстории (смена источника сырья, вариации в степени ферритизации порошка и т.п.), либо при адаптации РТ технологии спекания ферритов к другим классам магнитных керамических материалов. Данные рис.10 показывают, что методы магнитного контроля интегральной дефектности керамики могут с успехом использоваться для решения этой проблемы.

Установленные важнейшие закономерности изменения комплекса физико-механических характеристик ферритов, спекаемых по радиационно-термической технологии, свидетельствуют об интенсификации процессов формирования керамической структуры. В работе показано, что к числу наиболее существенных факторов, обеспечивающих повышенную эффективность радиационно-термического спекания ферритовой керамики является сохранение исходной неравновесной дефектности порошинок, обусловленное высокими скоростями нагрева материалов электронным пучком. Об этом свидетельствуют результаты экспериментов по изучению влияния предварительного изохронного термического отжига ферритовых порошков на эффективность уплотнения при РТ нагреве образцов. Для порошков, прошедших такую обработку, величина РТ эффекта понижалась по мере увеличения температуры отжига.

В пятой главе рассматриваются вопросы практической реализации РТ технологии применительно к спеканию фазовращателей АТК 7.074.502 ТУ из литиевых ферритов 3СЧ18. С учетом габаритных размеров заготовок данного изделия произведен выбор энергии электронов. Исследованы различные варианты РТ обжига фазовращателей, главными из которых являлись облучение неподвижных изделий (расположенных на подложке) и вращающихся.

Таблица2.

Влияние соотношения толщины феррита (d) и пробега электронов (R) в нем на РТ-спекание неподвижных и вращающихся изделий.

d/R	Неподвижный	Вращающийся
0,2	Разрушений и короблений нет	Разрушений и короблений нет
0,5	—	—
0,8	—	—
1,0	Изделие изогнуто	—
1,5	Изделие разрушено	-
2,0	—	-
3,0	—	Изделие разрушено

Влияние соотношения толщины феррита (d) и пробега электронов (R) в нем на РТ спекание неподвижных и вращающихся изделий показано в таблице 2, из которой видно, что оптимальной является энергия частиц, обеспечи-

вающая примерное равенство двойного пробега массовой толщине вращающегося изделия. Достаточной является частота вращения 2 об./с.

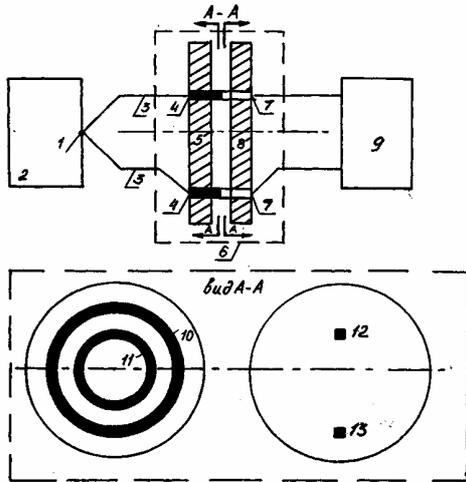


Рис 11 Схема устройства для измерения температуры вращающегося объекта.

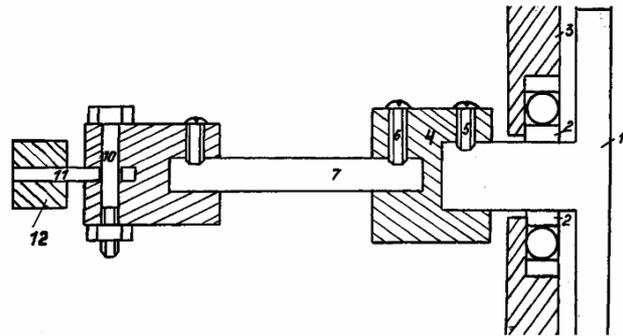


Рис.12 Узел размещения и вращения изделий:

1 – шестерня; 2 – подшипник; 3 – накладная пластина; 4 – муфта; 5,6,10 – болты, винты; 7-керамический переходник; 11 -держатель изделий; 12 -изделие.

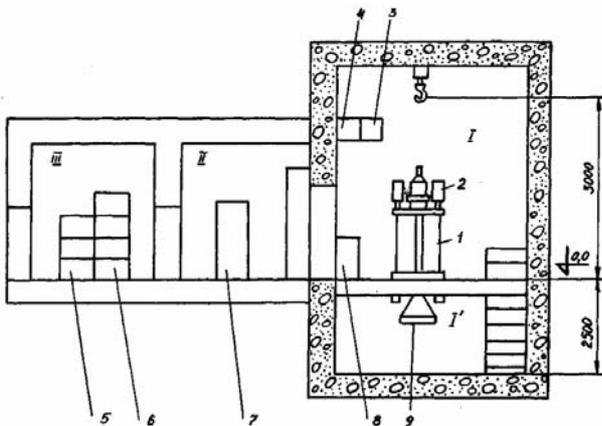


Рис.13 Возможный план размещения ускорителя ИЛУ-6:
I – ускорительный зал; I' – бункер;
II – технологический зал; III – пультовая; 1 – ускоритель; 2 – вакуумные насосы; 3 – трансформатор; 4 – вентилятор; 5,6 – пульт управления; 7 – технологический стол; 8 -форвакуумный агрегат; 9-линейное выпускное устройство.

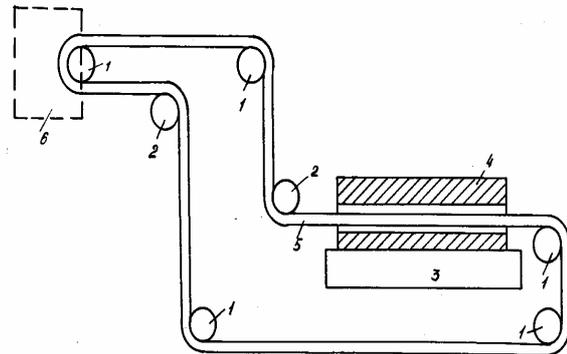


Рис.14 Схема технологической линии:
1 – шестерня; 2 – многогранный вал;
3 – подставка; 4 – теплоизоляционный корпус; 5 – устройство крепления и перемещения объектов; 6 - электрический привод.

Ответственными узлами технологической линии являются устройство измерения температуры вращающегося объекта и узел размещения и вращения

изделий. На рис. 11 и 12 приведены схемы этих узлов, разработанные и апробированные на макете линии, смонтированной на базе импульсного ускорителя электронов ИЛУ-6.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Мощное электронное облучение за счет специфики выделения энергии частиц и последующей ее диссипации интенсифицирует формирование керамической структуры, в результате чего происходит значительное сокращение длительности процессов, необходимых для достижения номинальных физико-механических характеристик ферритовой керамики.
2. Существенным фактором, обеспечивающим эффективность радиационно-термического спекания ферритовой керамики является сохранение исходной неравновесной дефектности порошинок вследствие высоких скоростей нагрева материалов электронным пучком.
3. Качественный рентгенофазовый анализ показал идентичность фазовых составов ферритов, спеченных по традиционной термической технологии и изготовленных по радиационно-термической технологии.
4. Методами магнитной диагностики показано, что образцы, спеченные в электронном пучке характеризуются повышенной степенью химической гомогенности, пониженным уровнем упругих микронапряжений и интегральной дефектности ферритов.
5. В оптимальном режиме радиационно-термического спекания номинальные параметры микроструктуры, механические и электромагнитные характеристики достигаются при температуре отжига 1100°C и длительности изотермической стадии ~ 60 мин. Скорость разогрева прессовок можно принять равной ~ 400 град/мин.
6. Температурный ход начальной магнитной проницаемости и параметры описывающего его феноменологического выражения, полученного в работе, являются характеристиками, чувствительными к структурным дефектам и фазовой неоднородности ферритовой керамики. Величина упругих напряжений в материале характеризуется параметром β/α феноменологического уравнения. По изменению величины максимума в температурном ходе магнитной проницаемости можно судить об изменении внутризеренной дефектности, ответственной за торможение доменных границ.
7. На модельных ферритовых образцах, содержащих контролируемое количество фазовых включений с привлечением рентгеновской дифрактометрии показано, что чувствительность метода почти на два порядка превышает чувствительность стандартных рентгеновских методик.
8. Скорость термостимулированного изменения намагниченности и начальной магнитной проницаемости ферритов в окрестности температуры Кюри зависит от флуктуаций химического состава однофазной шпинели. Количественными параметрами, связывающими скорость перехода в парамагнитное со-

стояние с химической однородностью образца являются ширина, площадь и положение эффективной температуры перехода. Наиболее значимым признаком повышения химической однородности феррита является снижение ширины перехода.

9. Разработанные оригинальные методы, основанные на измерении температурных зависимостей магнитных свойств, позволяют осуществлять оперативный контроль интегральной структурной и фазовой однородности ферритовой керамики.
10. Предложена схема технологической линии по радиационно-термическому спеканию ферритовых изделий.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

- 1 Погорелов Л.Ю., Гынгазов С.А., Шабардин Р.С. Особенности измерения диффузионных профилей в диэлектриках методом вторично-ионной масс-спектрометрии // Современная техника и технологии: Сб. трудов 3-ей областной научно-практической конференции аспирантов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 1997. - С. 123-124.
- 2 Влияние поверхностного окисления на свойства ферритовой керамики / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тез. докл. 10-ой Международной конференции. – Томск: ТПУ, 1998. - С. 175-176.
- 3 Гынгазов С.А., Лысенко Е.В., Шабардин Р.С. Измерение энергии активации электропереноса в поликристаллических ферритах // Современная техника и технологии: Сб. трудов 4-ой областной научно-практической конференции аспирантов и молодых ученых. – Томск: ТПУ. – С. 233-235.
- 4 Никифоренко И.В., Шабардин Р.С. Определение размагничивающего фактора поликристаллических ферритах // Современная техника и технологии: Сб. трудов 4-ой областной научно-практической конференции аспирантов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 1998. -С. 199-200.
- 5 Никифоренко И.В., Шабардин Р.С. Влияние радиационных воздействий на температурный ход начальной магнитной проницаемости в керамических ферритах. // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Тез. докл. Международной конференции. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 1998.- С. 57-58.
- 6 Радиационно-термическая обработка ферритовой керамики / А.П. Суржиков., А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Красноярск: ГАЦМиЗ, 1998. - Вып.4. – С. 101-102.

- 7 Однородность ферритовой керамики при радиационно-термическом спекании изделий / А.П. Суржиков., А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. - Красноярск: ГАЦМиЗ, 1999. - Вып.7. - С. 54-56.
- 8 Влияние нормализующего отжига пресс-порошков ферритов на их уплотнение при радиационно-термическом спекании / А.П. Суржиков., А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Известия ВУЗов, Физика. – 1999. - № 11. – С. 88-90.
- 9 Радиационно-стимулируемые процессы в спекаемых ферритах, инициируемые мощным пучком ускоренных электронов / А.П. Суржиков., А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Оксиды. Физико-химические свойства: Труды V Всероссийской научной конференции. - Екатеринбург, 2000.- С. 405-407.
- 10 Структурное совершенство ферритов, спечённых в пучке ускоренных электронов / А.П. Суржиков., А.М. Притулов, И.В. Никифоренко Р.С. Шабардин и др. // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тез. докл. 2-ой Международной конференции – Томск: ТПУ, 2000.- С. 314-315.
- 11 Гомогенизация ферритовой керамики, спекаемой в поле мощного электронного облучения / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы. - 2000. - №5. - С. 66-70.
- 12 Измерение температуры объекта при реализации радиационно-термических технологий / С.А. Гынгазов, А.В. Чернявский, Е.Н. Лысенко, Р.С. Шабардин и др. // Измерение, контроль, информатизация: Материалы 2-ой Международной научно-технической конференции - Барнаул, 2001. - С. 67-68.
- 13 Влияние условий отжига на структуру литий-титановых ферритов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. - Красноярск: ГАЦМиЗ, 2001. - Вып.7 - С. 32-34.
- 14 Рентгеновский анализ литий-титановых ферритов, спечённых при воздействии интенсивного электронного облучения / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Красноярск: ГАЦМиЗ, 2001. - Вып.7. - С. 35-36.
- 15 Морфология и фазовый состав литий–титановых ферритов, спечённых в пучке ускоренных электронов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // Радиационная физика твёрдого тела:

- Труды XI межнационального совещания. - Севастополь, 2001. - С 312-316.
- 16 Структура литий-титановых ферритов, спечённых в условиях радиационно термического воздействия пучком ускоренных электронов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Тез. докл. 8-ой Международной конференции. - Кемерово, 2001. - С. 106-108.
- 17 Электронно-микроскопическое исследование морфологии и фазового состава литий-титановых ферритов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Ю.Ф. Иванов, Р.У. Усманов, Р.С.Шабардин // Известия ВУЗов, Физика. – 2001. - Вып.4. - С. 74-76.
- 18 Притулов А.М., Усманов Р.У., Шабардин Р.С. Деградация фазовых включений в ферритах, облучаемых мощным электронным пучком // Межфазная релаксация в полиматериалах: Материалы Международной научно-технической конференции. – Москва, 2001. - С. 297-298
- 19 Упругие напряжения в ферритах после радиационно-термического спекания / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // Межфазная релаксация в полиматериалах: Материалы Международной научно-технической конференции. - Москва, 2001. - С. 299-301.
- 20 Шабардин Р.С., Усманов Р.У Радиационная гомогенизация ферритов в поле мощного электронного пучка // Современные проблемы радиационной физики твёрдого тела: Сб. статей школы-конференции молодых ученых. - Томск, 2001.- С. 292-293.
- 21 Суржиков А.П., Малышев А.В., Шабардин Р.С. Объемная неоднородность электрофизических свойств Li-Ti феррита // САКС-2001: Материалы Международной научно-практической конференции. - 2001.- С. 222-223.
- 22 Структурные изменения в поверхностных слоях спечённых ферритов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // Физика твёрдого тела: Материалы VII Международной конференции. - Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ им. С.Аманжолова, 2002. - С. 236-236.
- 23 Структурные изменения в ферритах, спечённых при непрерывном электронном облучении / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Б.Б. Мойзес, Р.С. Шабардин // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды III Международной конференции – Томск: ТПУ, 2002. - С. 268-271.
- 24 Гомогенизация фазового состава ферритов при непрерывном электронном облучении / А.М. Притулов, Б.Б. Мойзес, Р.С. Шабардин, Р.У. Усманов // Тонкие пленки и слоистые материалы: Материалы Международной научно-технической конференции. – Москва: МИРЭА, 2002. - С. 255-257.

- 25 Однородность ферритовой керамики, спеченной в условиях электронного облучения / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // *Материаловедение и физические методы исследования: Сб. тезисов ВНКСФ-9.* – Красноярск, 2003. – Ч. 2. – С. 716-718.
- 26 Спекание ферритовой керамики облучением компактированных порошков мощными потоками ускоренных электронов / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Р.У. Усманов, Р.С. Шабардин // *Материаловедение и физические методы исследования: Сб. тезисов ВНКСФ-9.* – Красноярск, 2003. – Ч. 2. – С. 711-713.
- 27 Деградация ферритовой керамики при импульсном облучении низкоэнергетическими электронами / А.П. Суржиков, Р.С. Шабардин, Р.У. Усманов, Н.В. Пронота // *Радиационная физика и химия неорганических материалов: Тез. докл. молодых ученых.* - Томск, 2003.- С. 26-28.
- 28 Влияние импульсного электронного облучения на поверхностные слои ферритовой керамики / А.П. Суржиков, Р.С. Шабардин, Р.У. Усманов, Н.В. Пронота // *Радиационная физика твердого тела: Труды XIII Международного совещания* - Севастополь, 2003.- С. 409-411.
- 29 Радиационно-термический синтез пентаферрита лития / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Н.В. Шабардина, Р.С. Шабардин и др. // *Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды IV Международной научной конференции.* – Томск, 2004. - С. 428-431.
- 30 Радиационно-термический синтез литиевого феррита / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, Н.В. Шабардина, Р.С. Шабардин и др. // *Радиационная физика твёрдого тела: Труды XIV Международного совещания.* - Севастополь, 2004.- С. 401-403.
- 31 Влияние импульсного электронного нагрева на кинетику синтеза пентаферрита лития / А.М. Притулов, Н.В. Шабардина, Р.С. Шабардин, Р.У. Усманов // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III Всероссийской научной конференции.* - Томск: ТПУ, 2004. - С. 38-40.
- 32 Усманов Р.У., Шабардин Р.С. Рентгенографические исследования поверхностных слоёв ферритовой керамики, облучённой импульсным электронным пучком // *Физико-химические процессы в неорганических материалах: Доклады IX Международной конференции.* – Кемерово, 2004. - С. 83-84.
- 33 Патент РФ №2168156. Способ измерения максимальной температуры объекта при нагревании его облучением электронным пучком / Суржиков А.П, Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Шабардин Р.С. по заявке № 99124177, Приоритет от 15.11.1999