

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

КОМЛЕВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ В ПУЧКЕ БЫСТРЫХ  
ЭЛЕКТРОНОВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор, член-корреспондент  
Академии Инженерных Наук  
Костишин В.Г.

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Коровушкин В.В.

Москва 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И АББРЕВИАТУРЫ.....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. Кристаллическая и магнитная структура, свойства и существующие технологии получения ферритовой керамики с решеткой шпинели.....</b>	<b>10</b>
1.1 Общая характеристика ферритов.....	10
1.1.1 Кристаллография шпинельных соединений.....	9
1.1.2 Физико-химические свойства феррошпинелей.....	14
1.2 Классическая керамическая технология.....	18
1.3 Радиационно-термическая технология.....	21
1.3.1 Взаимодействие быстрых электронов с твердым телом.....	23
1.3.1.1 Упругое рассеяние.....	23
1.3.1.2 Неупругое столкновение.....	24
1.3.1.3 Тормозное излучение.....	26
1.3.2 Распределение поглощенной дозы по толщине облучаемого объекта.....	27
1.3.3 Механизмы радиационного дефектообразования.....	29
1.3.4 Расчет концентрации дефектов смещения, образующихся по ударному механизму...32	
1.3.5 Физические модели формирования магнитомягких ферритовых керамических материалов и процессов активации твердофазного синтеза.....	37
Выводы по литобзору и постановка задачи исследования.....	43
<b>ГЛАВА 2. Объекты и методики экспериментальных исследований.....</b>	<b>45</b>
2.1 Оптимизация, выбор базовых составов и легирующих добавок.....	45
2.2 Приготовление реакционных смесей и образцов.....	46
2.2.1 Изготовление порошков ферритов.....	47
2.3 Радиационно-термическое спекание образцов.....	47
2.3.1 Электронный линейный ускоритель.....	48
2.3.2 Ячейка радиационно-термического спекания.....	52
2.3.3 Измерение температура образцов в процессе РТС.....	56
2.3.4 Регулирование газовой среды в процессе реализации технологии.....	59
2.4 Определение элементного состава образцов.....	60
2.5 Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования образцов.....	61
2.6 Мёссбауэровские исследования образцов ферритовой керамики.....	64
2.7 Измерения магнитных характеристик образцов.....	65
Выводы по главе 2.....	66

<b>ГЛАВА 3. Влияние режимов радиационно-термического спекания на структуру и магнитные свойства поликристаллических ферритов-шпинелей.....</b>	<b>67</b>
3.1 Элементный состав образцов, полученных методом РТС.....	67
3.2 Особенности фазового состава и структурных параметров образцов, полученных методом РТС.....	70
3.3 Микроструктура и фрактографический анализ образцов, полученных методом РТС...	77
3.4 Магнитная микроструктура образцов, полученных методом РТС.....	82
3.5 Влияние температуры РТС на форму и параметры петли магнитного гистерезиса ферритов-шпинелей.....	84
Выводы по главе 3.....	95
<b>ГЛАВА 4. Влияние технологических факторов и легирующих добавок на эксплуатационные параметры поликристаллических ферритов-шпинелей, полученных методом РТС.....</b>	<b>96</b>
4.1 Влияние базового состава и ПАВ на основные характеристики ферритов-шпинелей...	96
4.2 Влияние легирующих добавок на характеристики ферритов-шпинелей, полученных методом РТС.....	103
4.2.1 Легкоплавкая добавка $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	103
4.2.2 Карбонильное железо.....	111
Выводы по главе 4.....	116
<b>ГЛАВА 5. Практические аспекты использования технологии РТС для получения магнитомягкой радиопоглощающей ферритовой керамики.....</b>	<b>118</b>
5.1 Влияние времени и температуры радиационно-термического спекания на радиопоглощающие свойства Mg-Zn-феррита.....	118
5.2 Влияние режимов охлаждения после радиационно-термического спекания на радиопоглощающие свойства Mg-Zn-феррита.....	120
Выводы по главе 5.....	122
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>123</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>125</b>

## ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И АББРЕВИАТУРЫ

РТС – радиационно-термическое спекание;  
СВЧ – сверхвысокочастотное;  
ППГ – прямоугольная петля гистерезиса;  
ЭДС – электродвижущая сила;  
ЗРИ – закрытые радионуклидные источники;  
ИЛУ – импульсный линейный ускоритель;  
ПАВ – поверхностно-активные вещества;  
Е – энергия ускоренных электронов;  
Езв – энергия электронного возбуждения;  
 $\mu_n$  – начальная магнитная проницаемость;  
 $\mu_{\text{макс}}$  – максимальная магнитная проницаемость;  
 $\rho$  – удельное электрическое сопротивление;  
 $T_c$  – температура Кюри;  
 $H_c$  – коэрцитивная сила;  
 $B_r$  – остаточная индукция;  
 $TK\mu_n$  – средний температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости;  
 $\Theta$  – полный угол отклонения электронов;  
 $Z$  – атомный номер вещества;  
 $A$  – атомная масса вещества;  
 $\Delta$  – толщина фольги;  
 $T_d$  – пороговая энергия смещения;  
 $T_{\text{сп}}$  – температура спекания;  
 $D_A$  – коэффициент диффузии атомов;  
 $l$  – расстояние от облучаемой поверхности объекта до положения максимума температуры мишени;  
 $R$  – пробег электронов в материале объекта;  
 $L_c$  – средний размер области когерентного рассеяния;  
 $B$  – полуширина дифракционной линии для угла отражения;  
 $\lambda$  – длина волны рентгеновского  $\text{CuK}_\alpha$  - излучения;  
 $D_{\text{ср}}$  – средний размер зерна;  
 $\eta$  – коэффициент прямоугольности.



## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Среди материалов, получаемых по керамической технологии, широко распространены изделия из поликристаллических ферритов, представляющих собой соединения оксида железа с оксидами других металлов. Обладая уникальным сочетанием магнитных, электрических и эксплуатационных свойств, они относятся к классу электронных компонентов, что обеспечивает их широкое применение в определяющих технический прогресс областях науки и техники.

На сегодняшний день магнитомягкие ферриты находят широкое применение в радиоэлектронике и приборостроении в качестве сердечников трансформаторов для работы в сильных полях, а также, как радиопоглощающие материалы в области нескольких гигагерц. Промышленное получение настоящих ферритов осуществляется с использованием метода керамической технологии. Из ферритового порошка, синтезированного из смеси исходных ферритообразующих компонентов и гранулированного со связкой, прессуют изделия нужной формы, которые подвергают затем спеканию в печах при температурах от 900 до 1500°C на воздухе или в специальной газовой атмосфере. Основной недостаток такого метода получения ферритов – высокая энергоемкость и длительность. Эффективной технологией получения ферритовой керамики может стать технология радиационно-термического спекания (РТС).

При прохождении ускоренных электронов через вещество большая часть энергии излучения пучка преобразуется в тепловую энергию, что приводит к повышению температуры облучаемого объекта. Скорость разогрева и температура объекта определяются мощностью пучка ускоренных электронов и частотой следования импульсов электронного пучка.

В случае термического нагрева, когда нагревание объекта осуществляется посредством передачи тепла от нагреваемой поверхности в объем объекта, максимальная температура объекта наблюдается на поверхности. При радиационно-термическом разогреве происходит объемный разогрев объекта.

Преимущества радиационно-термического метода (одновременного воздействия радиации и температуры) заключаются в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородности нагрева материала по всему объему. Имеющиеся на сегодняшний день типы ускорителей электронов с  $E = 5\text{--}13$  МэВ позволяют нагревать твердые тела до температуры их плавления.

Способ нагрева прессовки электронным пучком позволяет получать оксидные керамические материалы с однородным фазовым составом и малыми упругими

напряжениями, что обеспечивает повышение их эксплуатационных характеристик и весьма актуально в производстве ферритов.

### **Степень проработанности темы**

Радиационно-термический метод спекания продемонстрировал свои уникальные возможности при синтезе и спекании некоторых сложнооксидных соединений, портландцементных клинкеров, а также при вскрытии и обогащении минерального сырья. В области радиационно-термического синтеза литиевых ферритов системные исследования выполнены в работах ученых Томского политехнического университета, в области РТС гексагональных ферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$  – в работах кафедры Технологии Материалов Электроники НИТУ «МИСиС» под руководством проф. Костишина В.Г.

Детальные исследования радиационно-термической активации диффузии представлены в научных публикациях томских ученых. Несомненно, мировое первенство в изучении РТС ферритов принадлежит томской научной школе (Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Притулов А.М., Анненков Ю.М. и др.). Следует отметить, что как на начало настоящей работы (2013 г.), так и на сегодняшний день нами не обнаружено работ (за исключением наших) по изучению влияния РТС на свойства марганец-цинковых, магний-цинковых и никель-цинковых феррошпинелей промышленных марок или близких по химическому составу к промышленным.

**Объект исследования** – марганец-цинковые (Mn-Zn), магний-цинковые (Mg-Zn) и никель-цинковые ферриты (Ni-Zn).

**Предмет исследования** – процессы формирования фазового состава и функциональных свойств магнитомягкой ферритовой керамики при радиационно-термическом спекании пучком ускоренных электронов.

**Цель работы** Исходя из проведенного анализа литературных источников, цель диссертационной работы состояла в разработке основ технологии радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики со структурой шпинели пучком ускоренных электронов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор базовых составов и легирующих добавок, приготовление реакционных смесей и образцов;
- получение ферритовой керамики, основанной на радиационно-термическом способе нагрева с помощью высокоэнергетических электронных пучков при синтезе и спекании ферритовых материалов;

- изучение изменения структуры и свойств образцов магнитомягкой ферритовой керамики, подвергнутой облучению электронов высокой энергии;
- исследование магнитных свойств поликристаллических ферритов-шпинелей, полученных радиационно-термическим способом.

### **Научная новизна работы**

1. Методом радиационно-термического спекания в пучке быстрых электронов впервые получена магнитомягкая ферритовая керамика трех составов: Mn-Zn марки 2000НМ, Ni-Zn марки 2000НН, Mg-Zn марки 600НН.

2. Впервые проведены комплексные исследования и изучены закономерности изменения структуры, фазового состава, физических свойств и экспериментальных параметров ферритовой керамики 2000НМ, 2000НН и 600НН от условий радиационно-термического спекания (температура, время, газовая среда).

3. Впервые в технологии радиационно-термического спекания предложены и успешно использованы предварительно механоактивированные легкоплавкие легирующие добавки.

4. Впервые для улучшения процесса радиационно-термического спекания предложена и успешно использована легирующая добавка в виде наноразмерного порошка карбонильного железа с размером наночастиц 320 – 450 нм.

### **Практическая значимость работы**

Полученные в работе результаты имеют важное практическое значение для СВЧ-электроники, технологии и материаловедения ферритов, магнитной электроники. Конкретно практическая значимость заключается в следующем:

1) Разработаны основы технологии радиационно-термического спекания в пучке ускоренных электронов магнитомягкой ферритовой керамики трех промышленных составов со структурой шпинели.

2) Разработаны энергоэффективные способы получения методом радиационно-термического спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов (патент РФ № 2536151; патент РФ №2537344).

3) Разработан эффективный способ получения методом РТС ферритовых изделий, позволяющий за счет использования в качестве легирующей добавки наноразмерного порошка карбонильного железа с размером частиц 320 – 450 нм уменьшать время спекания и повысить качество изделий (патент РФ №2548345).

4) Разработан эффективный способ получения методом РТС ферритовых изделий, позволяющий за счет использования в качестве легирующей добавки предварительно механоактивированной легкоплавкой добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  уменьшить время спекания и улучшить электромагнитные характеристики изделий (патент РФ №2536022).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- результаты комплексного исследования структуры и свойств магнитомягкой Mn-Zn, Ni-Zn, Mg-Zn ферритовой керамики с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, мёссбауэровской спектроскопии;
- основы технологии радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики пучком ускоренных электронов;
- механизм интенсификации радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики при введении в шихту механоактивированной легкоплавкой добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;
- механизм активации радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики при введении в шихту наноразмерных частиц карбонильного железа;
- механизмы формирования радиопоглощающего феррита при различных режимах радиационно-термического спекания.

**Личный вклад автора.** Комлев А.С. принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. При его активном участии разработана, изготовлена и используется на кафедре ТМЭ ячейка для радиационно-термического спекания. Диссертант принимал активное участие в разработке режимов технологии радиационно-термического спекания и участвовал лично в технологических процессах РТС в НИИЯФ МГУ и ИЯФ им. Будкера СО РАН, в получении результатов измерений, их обработке, а также представлении научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками НИТУ «МИСиС», ИЯФ им. Будкера СО РАН, НИИЯФ МГУ.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 69-е Дни науки студентов МИСиС, Москва, НИТУ «МИСиС», 20-21 марта 2014 г.; шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 90 – летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова, Москва, НИТУ «МИСиС», 26-28 мая 2015 г.; 2-я Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур», Курск, Юго-Западный государственный университет, 24-26 ноября 2015 г.; XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Усть-Каменогорск, 20-22 мая 2015 г.; Научно-техническая конференция АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКА – 2016», г. Фрязино, 18-19 мая 2016 г.

Результаты работы использовались при выполнении Государственного контракта № 14.513.11.0054 от 20 марта 2013 г. «Разработка научно-технических основ

высокоэффективной радиационно-термической технологии получения магнитомягкой ферритовой керамики для радиоэлектроники, приборостроения и радиопоглощающих покрытий» в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 26 научные работы, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 3 статьи в журналах, входящих в базы РИНЦ и WOS, 2 статьи в журналах, входящих в базы РИНЦ и SCOPUS, 6 статей в журналах, входящих в базы РИНЦ, 3 статьи в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получено 4 патента.

### **Структура и объем работы**

Диссертация содержит список сокращений, введение, 5 глав, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 131 страницах машинописного текста, содержит 52 таблицы, 46 рисунков. Список используемой литературы включает 133 наименования.

# ГЛАВА 1

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ С РЕШЕТКОЙ ШПИНЕЛИ

### 1.1 Общая характеристика ферритов

Ферриты - это ферромагнитные материалы, представляющие собой соединения оксида железа  $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$  с оксидами других металлов [1].

В случае двойных оксидов состав большинства простых ферритов может быть выражен общей формулой  $(\text{Me}_2^{\text{k}+}\text{O}_k^{2-})_{\text{m}/2}(\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_{\text{n}}$ , где Me – характеризующий металл, k – его валентность, m и n – целые числа. Большинство ферритов содержит в качестве аниона кислород. Однако известны ферриты, в которых кислород частично замещен фтором, хлором, серой, селеном, теллуром и др. [2].

Различают несколько типов структур ферритов. Наиболее важными из них являются [3]:

- феррошпинели (ферриты-шпинели) – ферриты со структурой природного минерала шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;
- феррогранаты (ферриты-гранаты) – ферриты со структурой минерала граната  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ;
- гексаферриты – ферриты с гексагональной структурой, изоморфной структуре минерала магнетоплюмбита  $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ ;
- ортоферриты – ферриты с орторомбической структурой типа искаженной структуры перовскита  $\text{CaTiO}_3$ .

#### 1.1.1 Кристаллография шпинельных соединений

В структуре минерала шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  кристаллизуются многие магнитные кристаллы с общей формулой  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ . Эта структура представляет собой кубическую плотную упаковку ионов кислорода, в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях которой размещены катионы. Кристаллы со структурой шпинели относятся к пространственной группе  $Q_h - \text{Fd}3\text{m}$  (кубическая система) с параметрами кристаллической решетки  $a = 8,0 - 8,5 \text{ \AA}$ . Элементарная ячейка шпинели содержит 8 молекул  $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ , и в

ней имеется 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических междоузлия (рис. 1). Ионы  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических междоузлий [4, 5, 6].

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром  $a$  на восемь октантов с ребрами, равными  $\frac{1}{2}a$ , как показано на рисунке 1.

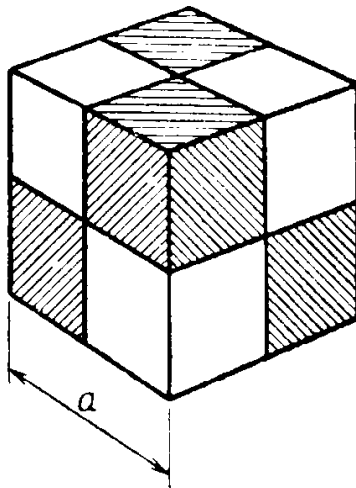


Рис. 1 – Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры

Анионы (ионы кислорода) размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на рисунке 2. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно  $\frac{1}{2}a$ . Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны (см. рис. 1). На рис. 2 показано положение ионов в двух смежных октантах; видно, что тетраэдрические узлы в одном из октантов находятся в его центре, и в четырех вершинах из восьми. При этом кислород тетраэдрической вершины является общим с октаэдрической вершиной соседнего октанта [7].

В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена. Можно считать, что занятые тетраэдрические узлы (А-узлы) образуют две взаимопроникающие гранецентрированные решетки с ребром  $a$ ; эти решетки смещены относительно друг друга на расстояние  $\frac{1}{4}a\sqrt{3}$  в направлении пространственной диагонали куба. Занятые октаэдрические узлы (В-узлы) находятся только в октантах противоположного типа. Четыре иона металла располагаются на четырех пространственных диагоналях в положениях, аналогичных, но противоположных (относительно центра куба) положениями ионов кислорода, т.е. на расстояниях, равных одной четверти длины диагонали от вершины куба. Поэтому кислород и «октаэдрические» ионы металла в этом октанте образуют куб с ребром  $\frac{1}{4}a$ . Все «октаэдрические» ионы металла располагаются в узлах четырех взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток с ребром  $a$ , которые

смещены относительно друг друга на расстояние  $1/4 a\sqrt{2}$  в направлениях диагоналей граней куба [8].

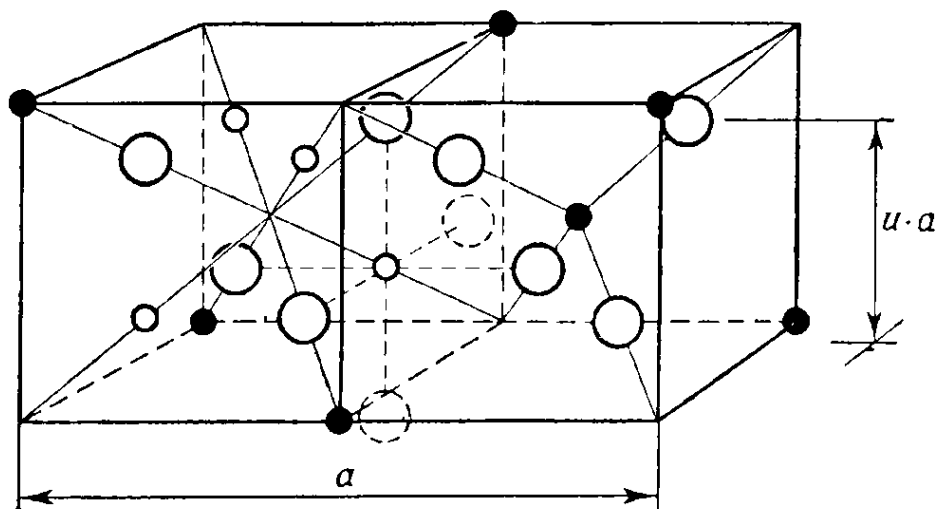


Рис. 2 – Два октанта шпинельной структуры

Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными кружками – ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно

Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в октаэдрическом узле. Окружение «октаэдрических» ионов в идеальной решетке имеет кубическую симметрию в отношении ближайших ионов металла. Рисунок 3 иллюстрирует окружение иона в В-узле другими ионами, также находящимися в В-узлах. Два показанных на рисунке 3 куба не лежат в одном октанте: четыре иона в В-узлах находятся в одном определенном октанте, три других в В-узлах находятся в одном определенном октанте, три других в В-узлах принадлежат трем различным октантам. Ясно, что симметрия окружения октаэдрического узла ближайшими соседями ниже кубической, поскольку только одно из направлений  $\langle 111 \rangle$  является осью симметрии. Однако в полной ячейке решетки все направления  $\langle 111 \rangle$  будут осями симметрии, поэтому в целом симметрия остается кубической [4].

Если на рисунке 3 показано окружение иона металла в октаэдрическом узле, то на рисунке 4 изображено окружение иона кислорода его ближайшими соседними ионами металла. Последними будут ион в А-узле и три иона в В-узлах. Такую структурную единицу можно рассматривать как основную компоненту решетки шпинели. Каждый ион в А-узле принадлежит к четырем таким единицам, а каждый ион в В-узле – к шести. Направление О – А является направлением пространственных диагоналей куба, а направление О – В совпадают с ребрами куба [4].



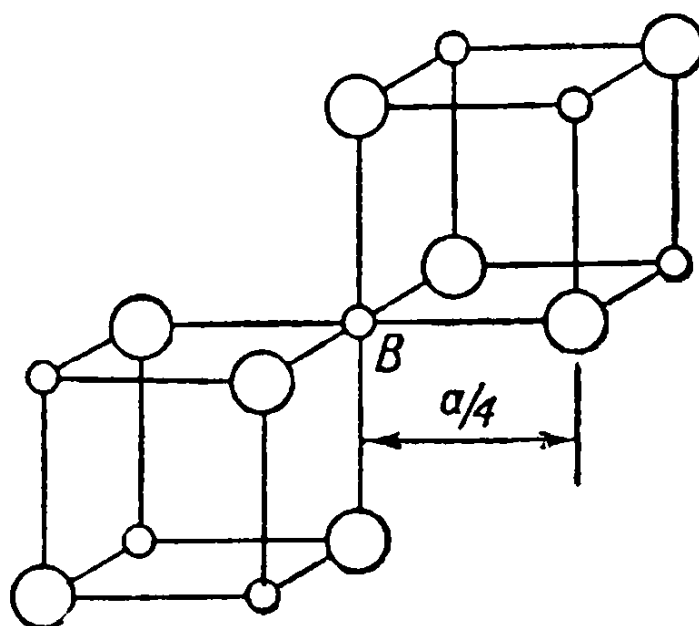


Рис. 3 – Ближайшее окружение катиона, находящегося в октаэдрическом узле (В-узле) шпинельной структуры. Большие кружки – ионы кислорода, малые кружки – ионы металла в октаэдрических узлах (В-узлах)

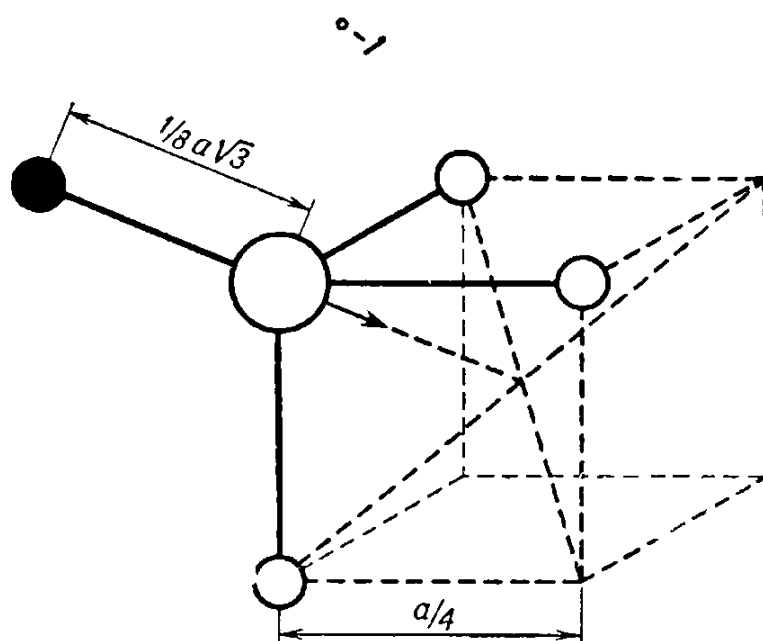


Рис. 4 – Ближайшее окружение иона кислорода в шпинельной структуре.

Малыми светлыми кружками обозначены ионы металла в октаэдрических узлах, черным кружком – ион металла в тетраэдрическом узле.

### 1.1.2 Физико-химические свойства феррошпинелей

**Система NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Ферриты на основе твердых растворов NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> первыми из всех ферромагнитных материалов получили широкое практическое применение [9, 10].

Температура плавления NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на воздухе 1640°C, а в атмосфере кислорода 1740°C, однако уже при 1300°C равновесное давление кислорода над NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> составляет  $1,01 \cdot 10^5$  Па, что приводит при дальнейшем нагревании к разложению NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с выделением кислорода.

Свойства наиболее распространенных Ni-Zn-ферритов промышленных марок приведены в таблице 1. Обычно эти ферриты подразделяют на три группы.

Таблица 1 – Некоторые свойства промышленных Ni-Zn-ферритов

Группа	Марка	$\mu_n$	$\mu_{\text{макс}}$	$\rho$ , Ом·см	$T_c$ , °C
I	2000НН	2000	7000	$10^3$	70
	1000НН	1000	3000	$2 \cdot 10^3$	110
	600НН	600	1600	$10^4$	110
	400НН	400	800	$10^5$	120
	200НН	200	300	$10^5$	120
II	150ВН	150	350	$10^6$	400
	100ВН	100	280	$10^6$	400
	50ВН2	50	170	$10^7$	450
	30ВН2	30	120	$10^7$	450
	20ВН	20	50	$10^6$	450
III	300НН	300	600	$10^8$	120
	200НН2	200	850	$10^8$	200
	100НН	100	1700	$10^9$	300
	60НН	60	540	$10^{10}$	350
	10ВН1	10	40	$10^{10}$	500

Первая не содержит специальных добавок. Эти ферриты применяют в различной аппаратуре, работающей в слабых, средних и сильных магнитных полях в диапазоне частот до нескольких мегагерц. Средний температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости ( $TK_{\mu_n}$ ) этой группы Ni-Zn-ферритов составляет до 1% на 1°C.

Вторая группа Ni-Zn-ферритов содержит небольшой избыток Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, добавки оксидов кобальта и некоторых других металлов. Эти ферриты предназначены для применения в устройствах, работающих в слабых полях в диапазоне частот до 100 МГц, и отличаются малыми потерями и небольшими  $TK_{\mu_n}$  в широком интервале температур. Это прецизионные температуростабильные ферриты. Они имеют малые потери до 100 МГц.

Третья группа ферритов содержит не более 50 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В их состав также входят добавки оксидов кобальта и некоторых других металлов, которые улучшают параметры исходных ферритов в диапазоне частот до 100-300 МГц. Эти ферриты, в частности находят широкое применение в мощных передающих устройствах [11].

**Система  $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ .** Ферриты на основе твердых растворов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  используют в основном для тех же целей, что и никель-цинковые. По сравнению с последними Mn-Zn-ферриты характеризуются более высокой начальной магнитной проницаемостью (до 50 000). Вместе с тем они обладают сравнительно высокими диэлектрическими потерями, ограничивающими частотный диапазон их применения, склонны к изменению свойств во времени и требуют контролируемой газовой среды при синтезе. Несмотря на это существенные преимущества Mn-Zn-ферритов обеспечили широкое их применение в современной технике.

Однако для получения высокого уровня свойств этих ферритов одним из важных условий является обеспечение гомогенности составов с минимальными внутренними напряжениями. Вследствие склонности к окислению  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$ , что, как правило, приводит к ухудшению свойств ферритов, изготовление Mn-Zn-ферритов на воздухе, в отличие от никель-цинковых, невозможно. Для их синтеза требуется создание контролируемой атмосферы, правильный выбор которой определяется условиями существования твердых шпинельных растворов в системе Mn-Zn-Fe-O.

Марганцевые и марганец-цинковые ферриты имеют по сравнению с никель-цинковыми значительно меньшее удельное электрическое сопротивление, что связано с наличием в них  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , поэтому эти ферриты характеризуются большими магнитными потерями. Заметим, что электрическое сопротивление Mn-Zn-ферритов весьма сильно зависит от степени разупорядоченности и валентного состояния ионов марганца и железа, которые в свою очередь определяются технологией этих ферритов. Некоторые свойства марганец-цинковых ферритов можно улучшить введением малых добавок; при этом, как правило, уменьшается начальная магнитная проницаемость. Наиболее часто применяют  $\text{CoO}$ , который значительно улучшает температурную стабильность магнитной проницаемости и уменьшает магнитные потери.

Таким образом, ферриты системы  $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  обладают высоким уровнем электромагнитных свойств, однако получить стабильные свойства в данной системе труднее, чем в системе  $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ . Тем не менее производство марганец-цинковых ферритов постоянно расширяется, и объем их выпуска существенно опережает объем выпуска никель-цинковых ферритов. Свойства наиболее распространенных Mn-Zn-ферритов промышленных марок приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые свойства промышленных Mn-Zn-ферритов

Группа	Марка	$\mu_n$	$\mu_{\text{макс}}$	$\rho$ , Ом·см	$T_c$ , °C
I	6000HM	6000	10000	10	110
	4000HM	4000	7000	50	140
	3000HM	3000	5200	50	140
	2000HM	2000	3500	50	200
	3000HMC1	3300	5300	50	170
II	2000HM1	2000	3500	500	200
	1500HM2	1500	3000	500	200
	1500HM3	1500	3000	2000	200
	1000HM3	1000	2000	1000	200
	700HM	700	2000	2000	24

Первая группа этих ферритов не содержит добавок. Их применяют в устройствах, работающих в диапазоне частот до нескольких сотен килогерц, и в тех случаях, когда к элементам не предъявляются повышенные требования в отношении температурной стабильности, а  $T\mu_n$  не контролируется. В среднем для этой группы ферритов  $T\mu_n$  составляет 1% на 1°C.

Вторая группа ферритов имеет в исходном составе специальные добавки оксидов кобальта и некоторых других металлов, что приводит к улучшению температурной стабильности начальной магнитной проницаемости. Эти ферриты (их иногда называют прецизионными) используют в устройствах, предназначенных для работы в слабых и средних полях в диапазоне частот до 3 МГц. Они имеют малые потери и высокую температурную стабильность  $\mu_n$  в широком диапазоне температур;  $T\mu_n$  для этой группы ферритов равен в среднем 0,3% на 1°C.

**Система MgO-MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Ферриты системы MgO-MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляют интерес в качестве материалов для СВЧ- и вычислительной техники. В этой системе получены составы с прямоугольной петлей гистерезиса, а также с очень малыми магнитными потерями.

Нашедшие практическое применение Mg-Mn-ферриты лежат в области однофазных твердых растворов и характеризуются следующим соотношением компонентов, мол. %: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 35-40, MnO – 40-45 и MgO – 18-23. Наиболее распространенные марки ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) приведены в таблице 3. Их условно подразделяют на две группы. Первую составляют ферриты, обладающие коэрцитивной силой  $H_c < 80$  А/м.

Они используются обычно в логических и переключающих устройствах электронной вычислительной техники, автоматики и телемеханики. Ко второй группе относят ферриты с  $H_c > 80$  А/м. Их применяют в запоминающих устройствах электронной вычислительной техники.

Таблица 3 – Свойства некоторых ферритов с ППГ промышленных марок

Феррит	Марка	$H_c$ , А/м	$B_r \cdot 10^4$ , Т	ТК $H_c \cdot 10^2$ , %/°С		Т <sub>c</sub> , °С не менее
				при 60...20°С	при 60...100°С	
Магний-марганцевый	2,1ВТ	168	1800	0,7	-0,60	240
	1,3ВТ	104	2300	0,8	-0,60	250
Магний-марганец-цинк-кальцевый	0,9Вт	72	2500	0,8	-0,60	230
	0,3ВТ	24	2100	1,3	-0,8	170
	0,16ВТ	12,8	2000	1,8	-1,2	130
Магний-марганец-кальций-хромовый	0,37ВТ	29,6	1400	1,3	-1,0	140
Литий-натриевый	100П	144-1200	2400	0,2	-0,2	630
Литий-натрий-марганцевый	101П	144-1200	2400	0,12	-0,15	630
	103П	256	2600	0,23	-0,18	530
	105П	96-160	2600	0,23	-0,18	530
Литий-магний-марганцевый	3ВТ	240	2300	0,22	-0,22	570
	5ВТ	400	2300	0,22	-0,22	560

В системе  $MgO-MnO-Fe_2O_3$  получены также ферриты, представляющие интерес для СВЧ-техники. Магний-марганцевые ферриты с недостатком оксида железа характеризуются высоким электрическим сопротивлением ( $10^8-10^9$  Ом·см) и малыми магнитными потерями. Очень часто к Mg-Mn-ферритам добавляют оксиды алюминия, хрома, меди и других элементов, которые позволяют значительно улучшить их некоторые высокочастотные характеристики.

Представляет интерес замена в Mg-Zn-ферритах с ППГ MgO на ZnO; при этом удастся сохранить высокую прямоугольность при замене до 50-60 мас.% MgO; одновременно снижается коэрцитивная сила – от 128 до 28 А/м.

Возможно также получение ферритов с ППГ путем добавления  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  к магний-марганцевым ферритам. Ферриты с коэффициентом прямоугольности не менее 0,9 получены добавлением около 10 мол.%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  к твердому раствору  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  с  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , содержащему от 10 до 50 мол.%  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Часто в качестве добавок к магний-марганцевым ферритам используют оксиды кальция, скандия и олова, которые позволяют получать ферриты со свойствами, обеспечивающими их применение в конкретных областях вычислительной техники.

Таким образом, система  $\text{MgO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$  является весьма важной основой получения ферритов для вычислительной и СВЧ-техники [12].

## **1.2 Классическая керамическая технология получения ферритов**

Ферритовые изделия должны строго соответствовать требуемым магнитным и электрическим свойствам, геометрической форме и размерам. При этом должны быть использованы наиболее простые технологические схемы при минимальных затратах сырья, оборудования и энергии. Выход годных изделий должен быть максимальным для выбранной технологической схемы. При этом должна быть предусмотрена возможность управления важнейшими параметрами изделий, их однородностью и повторяемостью.

В основе технологии изготовления ферритов лежат технологические приемы свойственные производству керамических изделий и изделий порошковой металлургии. Поэтому большая часть отдельных операций технологической схемы изготовления ферритов заимствована из технологической схемы изготовления керамических изделий и изделий порошковой металлургии [2].

На рисунке 5 представлена технологическая схема получения ферритов на основе механического смешивания окислов и солей. Исходными веществами для изготовления ферритов по этой технологической схеме являются окислы металлов, взятые в соотношении, отвечающем химической формуле получаемого феррита. Охарактеризуем кратко каждую из операций.

Анализ исходных окислов и солей производится для определения их физико-химических характеристик: качественного и количественного содержания примесей, величины и формы частиц порошкообразных окислов и солей, активности (т.е. способности вступать в реакцию с другими компонентами смеси) [13].

Для получения заданного феррита исходная смесь должна содержать определенные количества составляющих ее окислов и солей. Чтобы соотношение исходных компонентов

соответствовало необходимому химическому составу, производят расчет весовых значений окислов и солей и их взвешивание.

Для получения однородной по химическому составу и размеру частиц смеси взвешенные в необходимой пропорции исходные окислы и соли перемешивают и размалывают механическим путем. Помол и перемешивание смеси производят либо в виде сухих порошков исходных солей и окислов (сухой помол), либо в какой-нибудь жидкости (мокрый помол).

При мокром помоле после окончания операции полученную смесь подвергают сушке до полного удаления влаги. Если помол и перемешивание производились без использования жидкостей, то полученная смесь исходных веществ поступает сразу же на последующую операцию.

После перемешивания и помола смеси (иногда ее называют шихтой) брикетируют и гранулируют. Цель этих операций – придать шихте более компактную форму (в виде цилиндрических брикетов, сферических гранул, таблеток) и обеспечить более полное, качественное протекание реакций, которые происходят на последующей стадии технологического процесса – стадии предварительного обжига.

Брикеты, гранулы или таблетки различной формы и размеров подвергаются предварительному обжигу при различных температурах (700 – 1200°C) в зависимости от физико-химических особенностей шихты. Цель этой операции – путем осуществления диффузионных процессов между окислами провести частичную или полную ферритизацию шихты, т.е. превратить смесь окислов в феррит. Кроме того, при предварительном обжиге происходит частичная усадка шихты и укрупнение частиц порошка путем взаимного припекания.

Брикеты, гранулы или просто порошок, прошедшие операцию предварительного обжига, поступают на вторичный помол и перемешивание. Цель этой операции, в общем, та же, что первого перемешивания и помола. Однако в этом случае процесс помола должен преобладать над процессом перемешивания, так как плотность и размер частиц шихты после предварительного обжига значительно больше, чем в случае исходных окислов и солей.

Сушка шихты после вторичного помола и перемешивания (если эта технологическая операция производилась в какой-либо жидкости) аналогична сушке смеси после смешивания и помола исходных порошков (веществ).



Рис. 5 – Технологическая схема производства ферритов



Операция формования служит для придания полуфабрикату изделия необходимой формы. Для улучшения формования (особенно прессования) готовят пресспорошок (для шликерного литья – шликеры) – смесь порошка ферритовой шихты и связующих веществ, способствующих получению пластических свойств. Для этого в порошки вводят различные связки, способствующие взаимному сцеплению отдельных частиц и позволяющие формовать изделия достаточно прочные для проведения последующих технологических операций.

Отформованные изделия проходят высокотемпературное спекание. Цель этой операции – получение ферритовых элементов с определенными магнитными и электрическими параметрами.

Спеченные изделия (ферриты) подвергают контролю, в том числе по внешнему виду (на отсутствие трещин, раковин и т.д.); по геометрическим размерам (на соответствие чертежу изделия); определению магнитных, электрических и физико-механических характеристик (на соответствие техническим условиям). По результатам контроля изделия разделяют на годные и бракованные [14].

### **1.3 Радиационно-термическая технология**

Получение ферритовой керамики с оптимальными свойствами зависит от многих факторов, главными из которых являются выбор состава и разработка наиболее рациональной технологии ее изготовления [15]. К большинству ферритов предъявляются высокие требования по рабочим параметрам, поэтому они имеют сложный состав и процессы их получения соответствуют жестким технологическим требованиям [16, 17]. Основные трудности, которые возникают в керамической технологии изготовления ферритов, связаны с получением однофазных температуростабильных композиций с малыми магнитными и диэлектрическими потерями [18]. Известные к настоящему времени способы улучшения свойств ферритов (повышение температуры спекания, дополнительные термообработки и т.д.) многооперационные, чрезвычайно длительны и недостаточно эффективны [19].

Керамическая технология твердофазного синтеза является основным методом серийного производства современной ферритовой керамики различного технического применения. Однако, классическая технология керамического спекания уже не удовлетворяет современным требованиям. Эффективность такой технологии во многих случаях - крайне неудовлетворительна при изготовлении многокомпонентных оксидных соединений [20]. Это связано с недостаточно высокой однородностью химического состава

исходных реакционных смесей. Высокую актуальность приобретает разработка методов, позволяющих обеспечивать при сохранении преимуществ керамической технологии повышенную гомогенность изготавливаемых материалов [21].

В последние годы все больший интерес исследователей вызывает метод воздействия на структурное состояние и физико-механические свойства материалов мощного потока ускоренных электронов – радиационно-термический метод, заключающийся в нагреве смеси исходных компонентов или прессовок из них пучками высокоэнергетических электронов без привлечения сторонних источников теплоты [22].

Преимущества радиационно-термического метода (одновременного воздействия радиации и температуры) заключаются в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородности нагрева материала по всему объему [23]. Имеющиеся на сегодняшний день типы ускорителей электронов с  $E=0,01\text{--}13$  МэВ позволяют нагревать твердые тела до температуры их плавления [24]. На рис. 6 представлена технологическая схема РТС, реализуемая двумя способами.

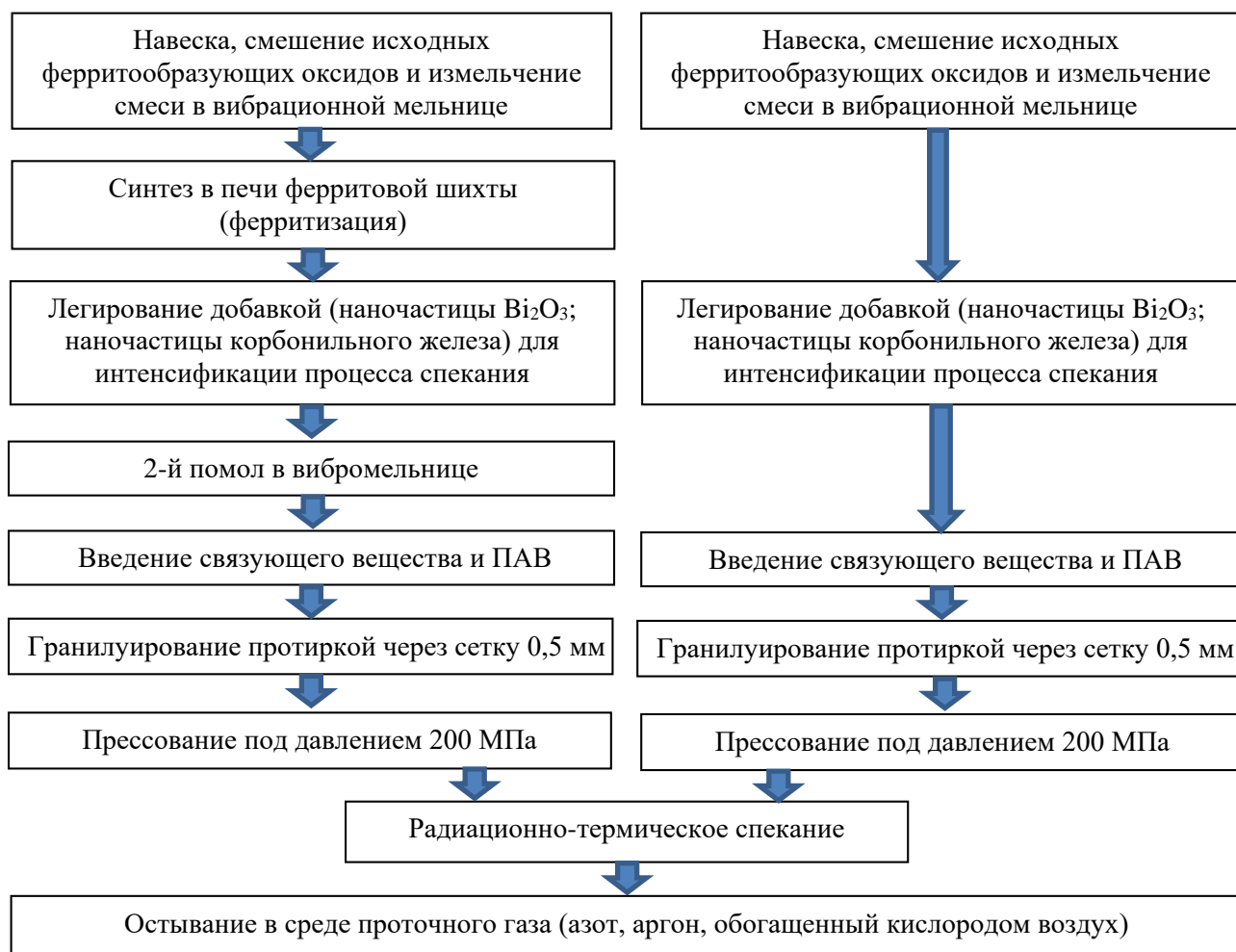


Рис. 6 - Технологическая схема метода получения магнитомягкой ферритовой керамики методом радиационно-термического спекания (РТС)

### 1.3.1 Взаимодействие быстрых электронов с твердым телом

До настоящего времени еще не разработано строгой количественной теории прохождения быстрых электронов через вещество, однако существуют такие теории, которые описывают отдельные стадии этого сложного процесса. Созданы они при определенных упрощениях и предположениях и не всегда позволяют получить достаточно хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными [25]. Тем не менее, использование полученных с учетом этих теорий соотношений в комбинации с различными численными методами расчета позволяет во многих конкретных случаях добиться удовлетворительного согласия с экспериментом.

Основные процессы взаимодействия быстрых электронов с веществом - упругое рассеяние электронов, неупругое столкновение с атомами вещества и возникновение тормозного излучения.

#### 1.3.1.1 Упругое рассеяние

Упругое рассеяние электронов происходит в результате их кулоновского взаимодействия с ядрами атомов и орбитальными электронами. При взаимодействии электронов с ядрами атомов вследствие значительного различия в их массах энергия, передаваемая электронами ядрам, мала, и главный результат этого процесса - увеличение расходимости пучка. Эффект экранирования заряда ядра орбитальными электронами при скоростях электронов, близких к релятивистским, особенно для веществ с малым атомным номером, незначителен. Когда энергия электронов, проходящих через тонкий слой вещества (например, металлическую фольгу), достаточно мала, чтобы электроны могли в нем испытать большое количество столкновений, но в то же время достаточно велика, чтобы можно было пренебречь потерями их кинетической энергии в слое вещества, т.е. когда практически все электроны проходят сквозь слой вещества, среднее значение квадрата полного угла отклонения электронов как результата многих единичных актов упругого рассеяния может быть найдено, исходя из элементарной теории Мотта [26], по формуле (1):

$$\theta^2 = 0,157 \frac{Z(Z+1)}{A} \frac{\Delta}{(pv)^2} \ln \left( 1,13 \cdot 10^4 \cdot Z^{4/3} \cdot A^{-1} \cdot \Delta \cdot \beta^{-2} \right) \quad (1)$$

где  $Z$  - атомный номер вещества;  $A$  - атомная масса вещества;  $\Delta$  - толщина фольги, г/см<sup>2</sup>;

$p\beta = \frac{0,511\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$  – величина, пропорциональная энергии электронов, МэВ;  $\beta = v/c$  – отношение скорости электрона к скорости света.

Если в формуле пренебречь медленно изменяющимся с толщиной слоя вещества логарифмическим множителем, то среднее значение угла отклонения электронов пучка будет пропорционально  $\sqrt{\Delta}$ . Более строгая теория рассеяния электронов на малые углы была разработана Мольером и др.

Если энергия электронов в пучке такова, что при данной толщине слоя вещества уже нельзя пренебречь потерями энергии, рассеяние принимает диффузный характер. В этом случае средний угол рассеяния достигает максимальной величины  $\sim 33^\circ$  [27]. В результате многократного рассеяния определенная часть электронов отклоняется на угол, значительно превосходящий средний, что приводит к образованию обратно рассеянных электронов, число которых достигает насыщения при толщине рассеивающего слоя 30 - 50 % максимального пробега электронов в данном веществе [27].

### 1.3.1.2 Неупругое столкновение

Основной процесс, в результате которого быстрые электроны с энергией в рассматриваемом диапазоне при прохождении через вещество теряют свою кинетическую энергию, - неупругое столкновение с атомами вещества. Взаимодействие быстрого электрона с орбитальным электроном атома приводит к образованию иона (если электрон получил энергию, достаточную для отрыва от атома и удаления на расстояние, исключающее его захват образовавшимся ионом) или возбужденного атома (если полученной энергии достаточно только для перехода электрона на более высокий уровень). Соотношение между потерями энергии на возбуждение и ионизацию точно неизвестно; обычно предполагают, что они близки друг другу [28].

Передаваемая при единичном столкновении быстрого электрона с атомом вещества энергия очень мала по сравнению с его начальной кинетической энергией, но каждый быстрый электрон претерпевает на своем пути большое число таких столкновений.

Усредненное значение потерь энергии на ионизацию и возбуждение на единицу длины пути (средние ионизационные потери  $Td/dx$ ) может быть вычислено из формулы (2) Бете [27, 28]:

$$-\frac{1}{\rho} \left( \frac{dT}{dx} \right) = 0,153 \frac{Z}{A} \cdot \beta^{-2} \left[ \ln \frac{T^2(\gamma + 1)}{2I^2} + (1 - \beta^2) - \frac{2\gamma - 1}{\gamma^2} \ln 2 + \frac{1}{8} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)^2 \right] \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{г} \quad (2)$$

где  $T$  – кинетическая энергия электронов, эВ;  $\gamma = 1/\sqrt{1 - \beta^2}$  – релятивистский множитель;  $I$  – средний потенциал ионизации (возбуждения) атомов среды, эВ;  $\rho$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>.

Средний потенциал ионизации для некоторых веществ определен экспериментально; он может быть также вычислен приближенно по формуле  $I = 13,5Z$  [27, 29, 30].

Анализируя выражение выше, можно показать, что средние ионизационные потери в интервале энергий 100-500 кэВ уменьшаются с энергией примерно пропорционально, достигая минимума при  $T \approx 1$  МэВ, а затем медленно возрастают пропорционально  $\ln T$ . Как видно из этого же выражения, массовые ионизационные потери для различных веществ пропорциональны отношению  $Z/A$ , т.е. незначительно уменьшаются с ростом атомного номера вещества.

На рисунке 7 приведена зависимость средних ионизационных потерь от энергии электронов, вычисленных по формуле Бете, для некоторых веществ (по данным таблиц Нелмса [31]).

Процесс потери энергии быстрыми электронами при упругих столкновениях протекает в несколько стадий. Вначале, когда энергия первичного электрона велика, ионизация атомов среды происходит главным образом вследствие "скользящих" столкновений, в результате чего образуются вторичные электроны, обладающие достаточной энергией, чтобы ионизовать или возбудить другие атомы. Вторичные электроны, энергия которых снизилась до уровня  $\sim 100$  эВ, называют обычно  $\delta$ -электронами. Большая часть  $\delta$ -электронов ( $\sim 95\%$ ) имеет энергию ниже 100 эВ и средний пробег их составляет  $\sim 10$  А° в газе при нормальном давлении [28, 32]. Это приводит к тому, что ионизованные и возбужденные  $\delta$ -электронами атомы и молекулы находятся на очень малом расстоянии от трека первичного быстрого электрона, образуя "гроздь", называемые также "шпорами". Частота образования шпор вдоль трека увеличивается по мере замедления быстрого электрона в среде. Общее число электронов значительно больше числа быстрых электронов в первичном пучке. Если предположить, что  $\delta$ -электроны несут около половины энергии пучка и принять среднюю энергию каждого из них равной 50 эВ, то каждый быстрый электрон создает вдоль своего трека 104  $\delta$ -электрона [28].

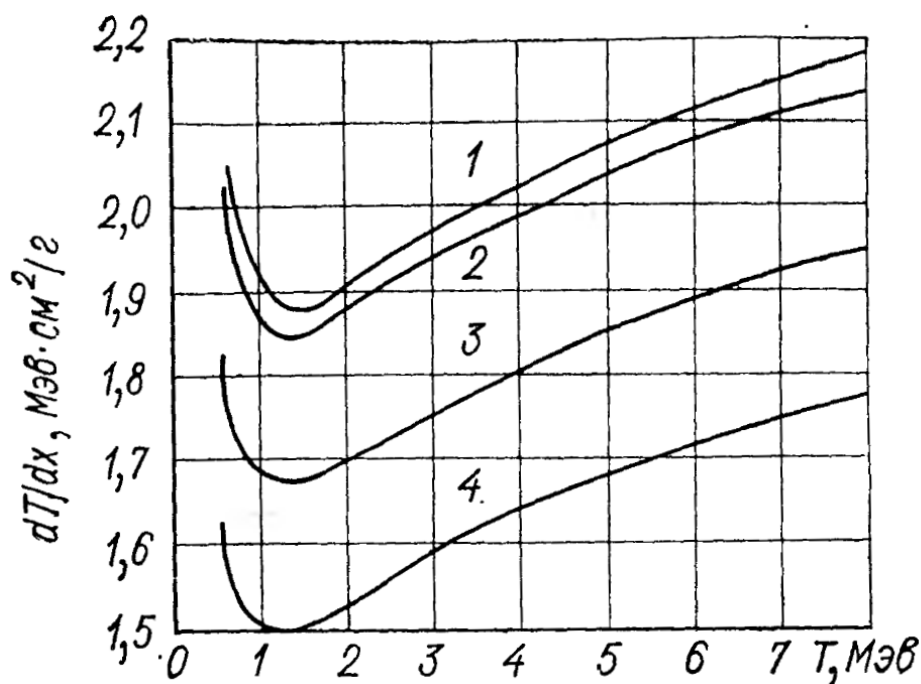


Рис. 7 - Зависимость ионизационных потерь электронов от их кинетической энергии при поглощении в воде (1), стироле (2), графите (3) и алюминии (4).

Наконец, когда энергия  $\delta$ -электрона становится ниже потенциала ионизации (возбуждения) атомов среды, он продолжает терять энергию, возбуждая внутриатомные колебания, и при достижении тепловых значений энергии может быть захвачен нейтральным атомом с образованием отрицательного иона или положительным ионом с образованием нейтрального атома.

Нейтральный атом будет находится в основном состоянии, если электрон захватился в тройном ударе еще с одной частицей (электроном, атомом, молекулой), которая берет на себя освободившуюся энергию связи, увеличивая тем самым свою собственную кинетическую энергию. В том случае, когда электрон просто захватывается положительным ионом, образуется сильно возбужденный нейтральный атом (молекула), который либо возвращается в свое основное состояние с излучением кванта света, либо передает избыток энергии свободному электрону или другому атому.

### 1.3.1.3 Тормозное излучение

Последний из основных процессов взаимодействия быстрых электронов с веществом - возникновение тормозного излучения. По характеру воздействия на вещество тормозное излучение практически не отличается от  $\gamma$ -излучения, создаваемого изотопными источниками, широко используемыми в радиационной химии. Поэтому краткое

рассмотрение этого типа взаимодействия быстрых электронов с веществом может быть полезным с точки зрения использования его для реализации некоторых радиационно-химических процессов.

Если электрон в процессе прохождения через слой вещества испытывает ускорение в поле ядра или электронов атома, то, как известно из квантовой электродинамики, он должен испускать электромагнитное излучение, которое называют тормозным. Это излучение характеризуется непрерывным спектром (движение первичного электрона в твердом теле не является периодическим), убывающим монотонно вплоть до первоначальной энергии электронов.

Теория торможения быстрых электронов в поле ядер и атомных электронов была разработана Бете и Гайтлером. Радиационные потери (как их обычно называют) практически становятся заметными при энергии электронов выше  $\sim 1$  МэВ и только при достижении так называемой критической энергии  $E_{кр} = 800/Z$  равны ионизационным. Критическая энергия для воды, например составляет 83 МэВ. Из теории Бете-Гайтлера следует, что отношение радиационных потерь к ионизационным следующее (3):

$$\frac{\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\text{рад}}}{\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\text{ион}}} \approx \frac{TZ}{800} \quad (3)$$

Если энергия  $\gamma$ -квантов высокоэнергетической части спектра тормозного излучения превышает пороги фотоядерных реакций некоторых стабильных изотопов элементов, входящих в облучаемые объекты, то в последних возникает наведенная радиоактивность.

### **1.3.2 Распределение поглощенной дозы по толщине облучаемого объекта**

Наблюдаемое в опытах распределение поглощенной энергии электронов по глубине вещества (рис. 8) может быть качественно объяснено на основе рассмотренных выше процессов взаимодействия.

Характерное для вещества в конденсированной фазе распределение в случае полубесконечной геометрии облучения обусловлено главным образом многократным рассеянием первичных и образованием вторичных электронов. Действительно, поскольку по мере замедления электронов в среде ионизационные потери возрастают и вместе с тем растет число вторичных, а также число обратно рассеянных из более глубоких слоев электронов, повышается плотность ионизации атомов среды, а, следовательно, и поглощенная в веществе

энергия. С другой стороны, многократное рассеяние первичных электронов приводит к значительному разбросу их пробегов в веществе и тем самым уменьшает не только число электронов, двигающихся в первоначальном направлении, но и (как следствие) число обратно рассеянных электронов. Наличие этих двух процессов при большом числе электронов в пучке приводит к образованию широкого суперпозиционного максимума в распределении поглощенной энергии по глубине вещества. Именно вследствие процессов рассеяния максимум распределения (в отличие от кривых Брэга для тяжелых частиц) расположен не в конце максимального пробега, а значительно смещен к поверхностным слоям вещества. Этим же обусловлен и относительно пологий задний фронт распределения.

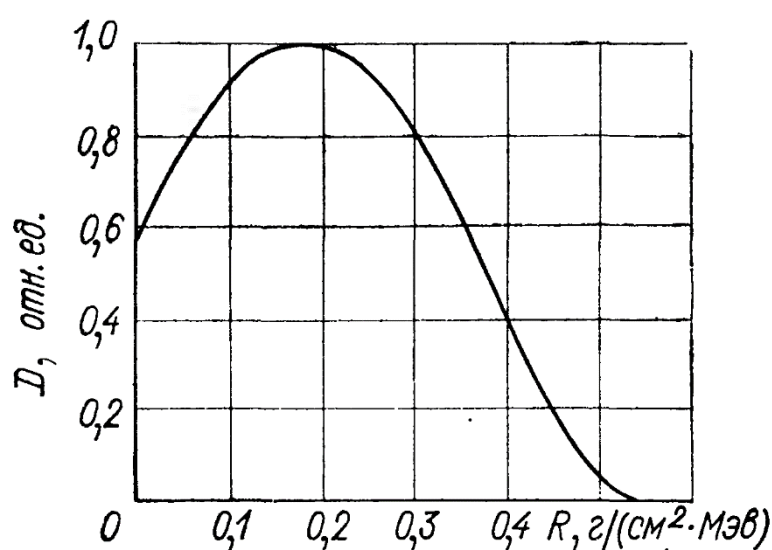


Рис. 8 - "Нормальное" распределение поглощенной энергии (дозы) по глубине вещества

Теоретически распределение поглощенной энергии (дозы) по глубине вещества было получено Спенсером [33, 34] методом «пространственных моментов», а также Бергером [35] с применением метода Монте-Карло в широком диапазоне энергий электронов и атомных номеров облучаемых веществ. Метод Монте-Карло был использован также для расчета распределения поглощенных доз в сложных многослойных системах, состоящих из материалов с различными  $Z$  [36].

Ввиду того что ионизационные потери пропорциональны отношению  $Z/A$ , которое можно считать постоянным приблизительно для первой трети элементов периодической системы Д. И. Менделеева, кривая распределения поглощенной дозы для большого числа легких веществ имеет практически одну и ту же форму. Небольшие отклонения от нормального распределения (обычно в положении максимума [37, 38, 39] обусловлены, по-видимому, увеличением роли упругого рассеяния с ростом атомного номера.



С увеличением энергии электронов максимум распределения постепенно сдвигается вглубь вещества и уменьшается, задний фронт распределения становится еще более пологим [40, 41]. С понижением энергии электронов ( $T < 1$  МэВ) форма распределения поглощенной дозы практически остается близкой к нормальной, если считать фольгу выходного окна ускорителя «бесконечно тонкой», т. е. в случае, когда можно пренебречь рассеянием и потерями кинетической энергии электронов в материале фольги. Однако в реальных условиях, когда электронный пучок проходит через фольгу выходного окна конечной толщины, поглощенная в ней и в воздушном промежутке (между фольгой и облучаемым объектом) энергия возрастает с уменьшением кинетической энергии электронов.

Поглощенная энергия пропорциональна площади под частью кривой нормального распределения, ограниченной осью ординат и прямой, смещенной параллельно ей вправо на величину, равную суммарной толщине фольги и воздушного промежутка ( $\text{г/см}^2$ ).

Следует отметить, что распределение поглощенной дозы по глубине вещества претерпевает значительные изменения, если падение электронов на облучаемый объект отличается от нормального. Уже при угле падения пучка электронов  $45^\circ$  максимум кривой сдвигается непосредственно к поверхности и задний фронт становится еще более пологим; заметно увеличивается доля энергии электронов, выходящих из облучаемого объекта, за счет обратного и боковых потоков, обусловленных многократным рассеянием [42, 43].

Распределение поглощенной дозы может претерпевать также заметные изменения, если толщина облучаемого объекта меньше максимального пробега электронов и, особенно, если объект находится на подложке из материала с большим атомным номером в результате уменьшения (увеличения) числа обратно рассеянных электронов, а также при облучении многослойных систем с воздушными промежутками (вследствие потери в них части энергии первичными и вторичными электронами и их рассеяния).

### **1.3.3 Механизмы радиационного дефектообразования**

Энергия ионизирующего излучения (ИИ), поглощенная веществом, распределяется между электронной и ионной подсистемами кристалла. При облучении  $\gamma$ -квантами или электронами энергия поглощается в основном в процессе взаимодействия частиц с электронами среды, небольшая часть энергии передается ионным остовам при столкновении с ними первичных или вторичных электронов.

Общая схема распределения поглощенной энергии ИИ показана на рисунке 9 [44]. Энергия, передаваемая частицами ионной подсистеме, может приводить либо к повышению температуры вещества, либо к образованию радиационных дефектов, так называемой пары

Френкеля - иона, смещенного в междоузлие, и образовавшейся при этом вакансии. Для образования пары Френкеля необходимо, чтобы энергия  $T$ , полученная атомом при столкновении с частицей ионизирующего излучения, превысила некоторую пороговую энергию  $T_d$ , необходимую для образования дефекта и лежащую для различных материалов в пределах от единиц до сотни эВ [45]. Такой механизм радиационного дефектообразования носит название ударного надпорогового и подробно рассматривается в следующем параграфе.

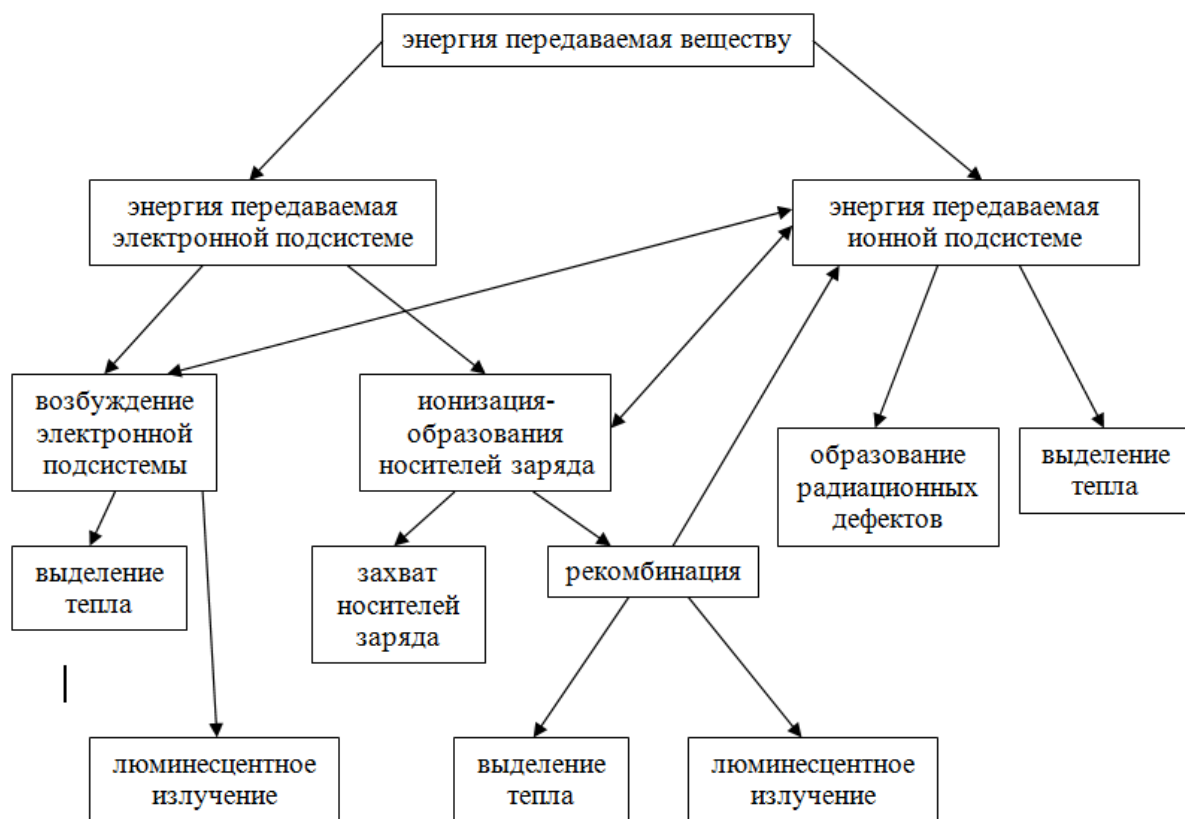


Рис. 9 – Общая схема распределения поглощенной энергии ионизирующего излучения

Энергия, передаваемая электронной подсистеме, расходуется на ее возбуждение и ионизацию вещества. Возбуждение электронной подсистемы приводит к образованию рентгеновских, оптических экситонов, плазмонов; ионизация - к образованию свободных носителей [46, 47]. Распад электронных возбуждений, а также рекомбинация пар носителей может происходить либо излучательным, либо безызлучательным путем. В последнем случае выделяющаяся энергия при определенных условиях может привести к образованию дефекта смещения [48]. Образование дефектов смещения может произойти и в результате электростатического отталкивания между многократно ионизированными атомами среды и их окружением.

Действие перечисленных механизмов возможно и в тех случаях, когда энергии ионизирующего излучения недостаточно для передачи атому при упругом столкновении энергии  $T$ , превышающей энергию  $T_d$ . В этом случае эти механизмы носят название подпороговых [48].

В основе механизма распада электронных возбуждений с рождением структурных дефектов лежат электронно-колебательные взаимодействия, обеспечивающие превращение потенциальной энергии возбуждения в смещение ионов на расстояния порядка постоянной решетки. Исходя из законов сохранения энергии и импульса, были определены условия, выполнение которых необходимо для возникновения радиационного дефекта при распаде электронного возбуждения [46, 48]. Эти условия следующие:

- энергия электронного возбуждения  $E_{эв}$  должна быть больше  $T_d$ ;
- время жизни электронного возбуждения в элементарной ячейке  $\tau_{эв}$  должно быть больше периода колебания решетки  $\tau_v$ .

Для щелочно-галогидных кристаллов оба условия выполняются уже при образовании в кристаллах оптических экситонов и автолокализованных дырок. Особенно благоприятной ситуация становится тогда, когда возбуждения перешли в автолокализованное состояние. В этом случае  $\tau_{эв} > \tau_v$ . Кроме того, энергия создания радиационных дефектов существенно снижается вблизи дефектов структуры или примесей.

При переходе к материалам, состоящим из двух- и трехзарядных ионов (к таковым относится и ферритовая керамика), резко возрастает энергия  $T_d$  и, следовательно, оптические электронные возбуждения не могут распадаться в регулярных областях с рождением дефектов [49]. Не исключено возникновение в веществе высокоэнергетических возбуждений с  $E_{эв} > T_d$  (рентгеновские экситоны, резонансы), однако, как правило, в этом случае  $\tau_{эв} < \tau_v$ , что существенно снижает вероятность распада возбуждения с образованием пары дефектов [46].

Причиной образования дефектов может служить многократная ионизация под действием излучения атомов, составляющих облучаемую среду, в результате чего их узельное положение становится нестабильным из-за электростатического отталкивания со стороны окружающих ионов. Образование дефекта должно произойти в том случае, если энергия электростатического отталкивания будет больше, чем энергия создания френкелевской пары, а время жизни многократно ионизированного атома будет больше, чем период колебания решетки. Однако, как было показано [50], механизм Варли, предложенный для объяснения процессов дефектообразования в регулярных участках кристаллов, является маловероятным, поскольку время жизни многократно ионизированного атома в симметричном участке кристалла значительно меньше периода колебания решетки.

Ситуация изменяется, если в кристалле присутствуют изначально заряженные центры, снижающие, симметрию окружения. В этом случае увеличивается время взаимодействия ионизированного атома с заряженным центром, что существенно повышает вероятность образования френкелевской пары или перестройки уже имевшегося дефекта. Следовательно, определяющим элементом электростатического механизма создания новых дефектов и преобразования существовавших является наличие дорадиационных заряженных центров. Экспериментально электростатический механизм наблюдался в полупроводниковых кристаллах [50]. Что касается широкощелевых оксидов, то вопрос возникновения в них радиационных дефектов в результате действия электростатического механизма остается открытым.

Таким образом, в ферритовой керамике как в широкощелевых кристаллических оксидах образование радиационных дефектов смещения будет осуществляться в основном по ударному механизму. Для полупроводниковых материалов (кроме ударного надпорогового) возможно действие подпороговых механизмов образования радиационных дефектов.

#### **1.3.4 Расчет концентрации дефектов смещения, образующихся по ударному механизму**

Под действием ИИ в твердотельных материалах может происходить как образование собственно радиационных дефектов, связанных со смещениями атомов среды, так и изменение зарядового состояния уже существующих до облучения собственных и примесных генетических дефектов.

Создание первичных радиационных дефектов:

Известно, что образование радиационного дефекта смещения представляет собой процесс формирования новой стабильной электронно-ионной структуры, в которой один из атомов решетки (в кристалле) занимает положение в междузлии, оставляя на своем месте вакансию. Появление такого дефекта (пары Френкеля) может произойти, если атому среды будет передана кинетическая энергия больше некоторой пороговой (так называемой пороговой энергией смещения  $T_d$ ). Согласно ранним представлениям о процессе смещения атома, полагали [51], что если атому сообщена кинетическая энергия  $T_d$ , то дефект смещения не образуется, а если  $T \geq T_d$ , то он смещается обязательно с образованием френкелевской пары. Эта модель получила название однопараметрической [52]. Первые оценки величины  $T_d$  основывались на том, что она должна быть равна сумме энергий связей атома в решетке [51].

В настоящее время проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований, которые показали, что энергия смещения зависит от множества факторов. Прежде всего она определяется типом и энергией химической связи [53]. Например,  $T_d$  для Zn в ионно-ковалентном кристалле ZnO составляет по разным источникам от 30 до 57 эВ [53], в ковалентных полупроводниках ZnS, ZnSe и ZnTe - от 4,2 до 9,9 эВ, в металлическом Zn - от 14 до 17,5 эВ [54]. В некоторых работах указывается, что согласия теории с экспериментом можно достичь, если предположить, что порог смещения «размыт». В сложных соединениях на величину  $T_d$  атомов, составляющих соединение, влияет соотношение их масс и энергий связи.

В работе [52] предложена так называемая диффузионная модель, которая представляет создание френкелевской пары как процесс, состоящий из трех стадий – образование дефектнеспособной конфигурации, ее распад со смещением атома за зону неустойчивости и релаксация системы со стабилизацией дефекта. Эти стадии могут происходить как по упругим, так и по неупругим механизмам.

Необходимым условием для расчетов концентрации дефектов смещения в материале, является знание пороговой энергии образования дефекта Френкеля. В литературе нет экспериментальных данных о величине  $T_d$  для ионов в ферритах-шпинелях. На сегодняшний день известны только энергии образования дефектов Френкеля для атомов кислорода в некоторых оксидах [52]. Эта величина находится в пределах 53-76 эВ. Следовательно, можно предположить, что и в других оксидах величина  $T_d$  для этих атомов находится в том же интервале. Поскольку  $T_d$  в значительной степени определяется энергией химической связи, то для трехвалентных катионов в соединениях с одинаковым типом химической связи по сравнению с двух валентным, следует ожидать увеличения  $T_d$ . Поэтому, если для атомов Zn в ZnO  $T_d$  составляет 30-57 эВ [52], то для трехзарядных катионов в оксидах значение  $T_d$  должно, по всей видимости, увеличиться примерно в полтора раза.

В расчетах полагают, что трехзарядные катионы в оксидах имеют  $T_d = 50-70$  эВ. Для Nb в  $\text{LiNbO}_3$ , а также Mo и Ru в  $\text{MoO}_2$ ;  $\text{ZnMoO}_4$ ;  $\text{RuO}_2$ ;  $\text{Pb}_2\text{RuO}_7$  величина  $T_d$ , по-видимому, - еще больше и при оценке ее принимают равной 70-100 эВ. Для однозарядного  $\text{Li}^+$  значение  $T_d$  должно быть значительно меньше. Предположим, что оно находится в пределах 10 – 50 эВ. Как будет показано ниже, столь широкий интервал значений  $T_d$  несущественно влияет на результат оценки концентрации дефектов.

В ХСП наличие ван-дер-ваальсовых связей между структурными комплексами и ковалентных внутри комплексов создают при высокоэнергетическом облучении благоприятные условия для смещения атомов из-за малых значений пороговой энергии  $T_d$ . Действительно, в ковалентных полупроводниковых кристаллах, содержащих халькоген или

мышьяк (например, CdS, ZnS, GaAs, CdSe, ZnSe, ZnAs),  $T_d$  для них находится, как правило, в пределах 5 – 10 эВ [53, 55]. Для стеклообразных соединений из-за разупорядоченности структуры энергия связей и, по-видимому,  $T_d$  несколько уменьшены [56]. Кроме того, в [55] отмечается, что порог может быть размыт в сторону меньших значений за счет наличия слабосвязанных атомов. В ХСП такие атомы образуют так называемые мягкие конфигурации (до 10%), избыточные гомополярные химические связи As-As (энергия связи As-S равна 2,6 эВ, а As-As — 2,0 эВ) [57] и др. На основании вышеизложенного можно предполагать, что  $T_d$  для стекол  $As_2X_3$  находится в пределах 4 – 10 эВ.

Образование радиационных дефектов смещения при облучении корпускулярным излучением происходит при упругом рассеянии частиц излучения на ядрах среды. Упругое рассеяние электронов с энергией порядка мегаэлектронвольт описывается дифференциальным сечением релятивистского резерфордского рассеяния в кулоновском поле точечного ядра, которое было получено Моттом без учета экранирования. Поскольку формула Мотта очень сложна для расчетов, то на практике пользуются приближенной формулой Мак-Кинли и Фешбаха [58]. Дифференциальное сечение процесса передачи атому энергии отдачи между  $T$  и  $T+dT$  в приближении Мак-Кинли и Фешбаха (4) [58]:

$$d\sigma_e = \frac{4\pi Z^2 e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \cdot \frac{T_m}{T^2} \cdot \left\{ 1 - \beta^2 \frac{T}{T_m} + \frac{\pi Z \beta}{137} \cdot \left[ \left( \frac{T}{T_m} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{T}{T_m} \right] \right\} \quad (4)$$

где  $Z$  – порядковый номер рассеивающего атома;  $e$  и  $m$  – соответственно заряд и масса покоя электрона;  $c$  – скорость света;  $\beta = v/c$ ;  $v$  – скорость электрона;  $T_m$  – максимально возможная энергия атома отдачи (при лобовом столкновении), определяемая из соотношения (5) [44]:

$$T_m = \frac{2E_e}{Mc^2} (E_e + mc^2) \quad (5)$$

где  $M$  – масса рассеивающего атома.

Погрешность расчетов по формуле для  $Z \leq 40$  не превышает 1 % и, следовательно, ее можно применять для большинства атомов, входящих в состав исследованных материалов. Для тяжелых атомов погрешность определения  $d\sigma_e$  формуле будет больше, однако их содержание в этих соединениях мало, поэтому погрешность, по-видимому, не будет заметно влиять на результаты расчетов.

Энергия, передаваемая атому отдачи, может быть столь большой, что он при движении в среде, сталкиваясь с другими атомами, будет производить последующие смещения с образованием френкелевских пар. С другой стороны, если переданная энергия отдачи  $T < T_d$ , то смещение не приведет к образованию дефекта. Среднее количество смещений, производимых в каскаде в результате упругого рассеяния одного электрона, характеризуют каскадной функцией  $\nu(T)$ . Существует множество модельных представлений каскадной функции [53, 59, 60]. Они отличаются предполагаемым вкладом различных процессов в создание смещений и потерями энергии в процессах, не приводящих к дефектообразованию. Поскольку значения  $\nu(T)$  в области больших  $T$  не очень различаются [53], то будем пользоваться одной из простейших моделей — моделью Кинчина-Пиза [61], согласно которой (6):

$$\nu(T) = \begin{cases} 0 & \text{при } T < T_d \\ 1 & \text{при } T_d < T < 2T_d \\ T/2T_d & \text{при } 2T_d < T < T_u \\ T_u/2T_d & \text{при } T > T_u \end{cases} \quad (6)$$

где  $T_u = A$  [кэВ] [100]. При  $T > T_u$  энергия атома отдачи расходуется преимущественно на ионизацию среды. Таким образом, прирост количества дефектов смещения можно представить выражением (7):

$$dN_d = N_e n_a d\sigma(E, T) \nu(T) dx \quad (7)$$

где  $N_e$  - количество залетающих электронов,  $n_a$  - концентрация атомов среды.

Если облучаемый слой достаточно тонкий по сравнению с длиной пробега, так что изменением числа электронов можно пренебречь, то общее количество дефектов смещения будет (8):

$$N_d = N_e n_a h \cdot \int_{T_d}^{T_m} \frac{d\sigma_e(E_e, T)}{dT} \nu(T) dT \quad (8)$$

Тогда концентрация радиационных дефектов смещения (9):

$$n_d = \Phi_e n_a \cdot \int_{T_d}^{T_m} \frac{d\sigma_e(E_e, T)}{dT} v(T) dT \quad (9)$$

Если слой более толстый, то при прохождении электронов они теряют свою энергию на ионизацию среды. Изменением флюенса по толщине слоя можно в данном случае пренебречь, поскольку этот процесс по сравнению с ионизационным торможением не существен. Тогда общее количество дефектов смещения (10):

$$N_d = N_e n_a \int_{E_e}^{E(h)} \frac{dE}{(-dE/dx)} \int_{T_d}^{T_m} \frac{d\sigma_e(E, T)}{dT} v(T) dT \quad (10)$$

где  $-dE/dx$  – тормозная способность среды, а их концентрация.

По формулам (9) и (10) можно достаточно точно рассчитать концентрацию дефектов смещения в одноатомных средах. В сложном веществе картина каскадных явлений усложняется, поскольку пороговые энергии смещения атомов разного сорта различны, величина энергии, передаваемой в каскаде от атома к атому, зависит от соотношения их масс, а различные парные соударения не равновероятны. Поэтому, полагая, что каскады в сложном веществе происходят так же, как и в простом, следуя [44] рассчитаем концентрацию дефектов смещения по каждому сорту атомов отдельно, а суммарную концентрацию по формуле (11) [44]:

$$n_d = \sum_i q_i n_{di} \quad (11)$$

где  $q_i$  – относительная доля  $i$ -й компоненты сложного вещества.

В таблице 4 приведены рассчитанные численным интегрированием суммарные концентрации радиационных дефектов смещения в ферритовой керамике разных составов при облучении электронами различных энергий с флюенсом  $\Phi_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Как видно из таблицы 4, концентрация дефектов Френкеля, созданных по ударному механизму в ферритовой керамике марок 2000 НМ, 2500 НМС2, 2000 НН и 600 НН при флюенсе быстрых электронов  $\Phi_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  ( $E_e = 6 \text{ МэВ}$ ) имеет практически одинаковое значение и составляет  $(1,8 - 2,25) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Это очень низкая концентрация. Она на 2-3 порядка ниже концентрации генетических дефектов.



Таблица 4 – Расчетные концентрации радиационных дефектов смещения ( $\text{см}^{-3}$ ), образованных по ударному механизму в ферритовой керамике разного химического состава при флюенсе быстрых электронов  $\Phi_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Материал	Энергия электронов, МэВ			Примечание
	1,25	4,0	6,0	
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$(0,25-0,37) \cdot 10^{16}$	$(1,3-2,1) \cdot 10^{16}$	$(1,8-3,0) \cdot 10^{16}$	[44]
$\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(0,2-0,3) \cdot 10^{16}$	$(1,04-1,68) \cdot 10^{16}$	$(1,44-2,4) \cdot 10^{16}$	2000 НМ,
$\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(0,21-0,31) \cdot 10^{16}$	$(1,04-1,68) \cdot 10^{16}$	$(1,45-2,41) \cdot 10^{16}$	2500 НМС2, собственные расчеты
$\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$	$(0,2-0,29) \cdot 10^{16}$	$(1,01-1,64) \cdot 10^{16}$	$(1,4-2,34) \cdot 10^{16}$	2000 НН, собственные расчеты
$\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(0,19-0,28) \cdot 10^{16}$	$(0,98-1,58) \cdot 10^{16}$	$(1,35-2,25) \cdot 10^{16}$	600 НН, собственные Расчеты

При расчетах пороговая энергия  $T_d$  принималась равной 50 – 60 эВ.

Следует отметить, что проведенные расчеты не учитывали того факта, что при радиационно-стимулированном нагреве значение  $T_d$  существенно понижается, факт ускорения аннигиляции дефектов Френкеля при РТ-нагреве, а также тот факт, что на границах зерен ферритовой керамики пороговая энергия  $T_d$  на порядки ниже, чем в объеме зерна.

### 1.3.5 Физические модели формирования магнитомягких ферритовых керамических материалов и процессов активации твердофазного синтеза

Основной особенностью РТС ферритовой керамики под воздействием быстрых электронов является одновременное воздействие на обрабатываемый материал двух факторов: а) интенсивного потока высокоэнергичных электронов; б) высокой температуры.

Процессы торможения быстрых электронов в кристаллической решетке феррита приводят к интенсивному нагреву материала-мишени в основном за счет процесса взаимодействия с электронами среды. Часть энергии, передаваемая ионному остову, приводит к образованию дефектов в виде пар Френкеля, - иона, смещенного в межузлие, и образовавшейся при этом вакансии. Характерно, что интенсивный нагрев образца при РТО ведет к существенному увеличению амплитуды колебания частиц атомного (ионного) остова вокруг положений равновесия в узлах кристаллической решетки, что приводит к колоссальному падению значения пороговой энергии образования пар Френкеля. В то же

время, высокая температура при РТО будет приводить также и к интенсивной аннигиляции образованных Френкелевских пар.

Наличие интенсивного направленного потока высокоэнергетичных электронов и высокой температуры эффективно инициируют радиационно-стимулированную диффузию.

Несмотря на большой объем проведенных исследований по РТС ферритовой керамики, механизм радиационной интенсификации синтеза остается невыясненным. Поэтому при интерпретации результатов наблюдается большой разброс мнений о механизмах радиационной активности процессов. В частности, активацию синтеза связывают с перезарядкой диффундирующих ионов (стимулируемой излучением) [62, 63], каналированием катионов при упругом рассеивании электронов [64], перегревом фазовых границ [65] и радиационным снижением активационного барьера тепловой энергии френкелевских дефектов [62].

Анализ литературных данных, а также результаты собственных экспериментальных исследований позволяют заключить, что преобладающим механизмом радиационного усиления массопереноса в ферритовой керамике являются поверхностно-рекомбинационный механизм. При облучении в зернах керамики и порошковых компактах создаются электронные возбуждения (электроны, дырки, экситоны), они стремятся локализоваться в межфазном пространстве и там рекомбинировать с выделением энергии в виде тепла. В результате создаются градиенты температуры  $\Delta T$ , которые вызывают термодиффузионные потоки, способствующие интенсификации высокотемпературных твердофазовых реакций.

Действительно, поскольку спекания ферритов (как порошковых материалов) является диффузионным процессом, то эффекты активированного спекания, в данном случае, обусловлены радиационно-ускоренной диффузией при высоких температурах [66]. Этот тезис хорошо подтверждает формула (12) [67] для времени зарастания поры (фактически время спекания), вытекающая из теории Гегузина [68]

$$t_{\text{сп}} = \frac{R_{\text{п}}^3 kT}{6D_A \Omega \alpha} \quad (12)$$

где  $R_{\text{п}}$  – радиус поры;  $kT$  – тепловая энергия;  $D_A$  – коэффициент диффузии атомов;  $\Omega$  – объем атома;  $\alpha$  – поверхностная энергия.

Как видно из (12), время спекания сокращается с ростом  $D_A$ , поэтому увеличение коэффициента диффузии атомов внешним энергетическим воздействием будет

активизировать процесс спекания. Рассмотрим причины радиационного роста  $D_A$ . В случае вакансионного механизма диффузии имеем (13):

$$D_A = D_B n_B \quad (13)$$

где  $D_B, n_B$  - коэффициент диффузии и концентрация вакансий.

Отметим, что направление движения атомов и вакансий при вакансионном механизме противоположно.

Коэффициент диффузии вакансий выражается формулой (14):

$$D_B = D_{BO} \exp\left(\frac{U_B}{kT}\right) \quad (14)$$

где  $D_{BO}$  – предэкспоненциальный член коэффициента диффузии вакансий,  $U_B$  – энергия активации диффузии.

Таким образом, увеличение  $D_A$  может осуществляться за счет роста концентрации вакансий и уменьшения  $U_B$ . Именно с этих позиций объясняется радиационно-стимулированная диффузия при низких температурах (механизм Динса-Дамаска). Однако, этот механизм не может отвечать за радиационно-ускоренный массоперенос при высоких температурах. Причина состоит в отжиге избыточных вакансий, созданных облучением. Следовательно, необходимо разработать другой процесс, адекватно объясняющий радиационное стимулирование массопереноса в твердых телах при высоких температурах.

Такой механизм, вероятнее всего, следует искать с позиций концепции термодиффузионного массопереноса. В этом случае поток массы вещества описывается формулами (15-17):

$$J_D = -D \frac{dn_A}{dx} \quad \text{Концентрационный поток} \quad (15)$$

$$J_T = -\frac{D_A n_A Q}{kT} \frac{dT}{dx} \quad \text{Термодиффузионный поток} \quad (16)$$

$$J_M = J_D + J_T \quad (17)$$

Отметим, что радиационно-стимулированная термодиффузия возникает при наличии градиента температуры в облучаемых материалах, о чем свидетельствует поверхностно-рекомбинационный механизм.

Рассмотрим ускорение диффузии за счет термодиффузии. Термодиффузионная составляющая потока вещества описывается выражением (18):

$$J_T = - \frac{D n_i Q \nabla T}{k T^2} \quad (18)$$

Здесь  $n_i Q / k T = K_T$  есть термодиффузионное соотношение, а  $Q$  – теплота переноса диффузанта. Теория утверждает, что термодиффузионный поток направлен в сторону пониженной температуры.

При облучении в зернах керамики создаются электронные возбуждения (электроны, дырки, экситоны), они стремятся локализоваться в межзеренном пространстве и там безизлучательно рекомбинировать. В результате межзеренная область нагревается сильнее, чем объем зерна, создаются градиенты температуры  $\Delta T$ , которые вызывают термодиффузионные потоки.

Таким образом, теоретическое обоснование примесно-рекомбинационного механизма приводит к выводу, что в гетерогенных структурах при мощном импульсном облучении на границах раздела фаз возникают локальные, мерцающие градиенты температуры ( $\nabla T$ ), которые обуславливают появление термодиффузионных потоков ( $J_T$ ), обеспечивающих гомогенизацию вещества. В работе [69] предложено выражение для локальных температурных градиентов на границах раздела фаз (19):

$$\nabla T_{max} = \frac{2 W_{II} R_3^2}{9 C_0 a \delta} \quad (19)$$

где  $W_{II}$  – импульсная мощность поглощенной дозы;  $R_3$  – радиус зерна;  $C_0$  и  $a$  – соответственно теплоемкость и температуропроводность керамики,  $\delta$  – ширина МЗО.

Действительно, как показано на рис. 10, под действием термодиффузионных потоков идет растворение межзеренных областей, что благотворно сказывается на свойствах керамики.

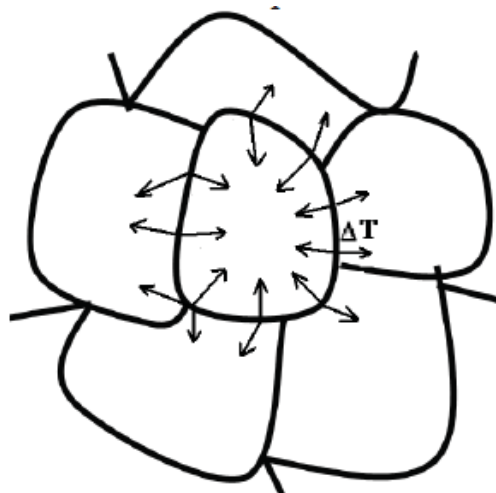


Рис. 10 – Термодиффузионные потоки в керамическом зерне

Поверхность порошинок является местом стока электронных возбуждений, поэтому она нагревается сильнее объема порошинки. Возникают градиенты температуры, которые стимулируют движение вакансий вглубь зерна (рис. 11). Это эквивалентно притоку атомов к поверхности, что ускоряет процесс спекания. По такому же механизму идет растворение межзеренных и поровых фаз [70].

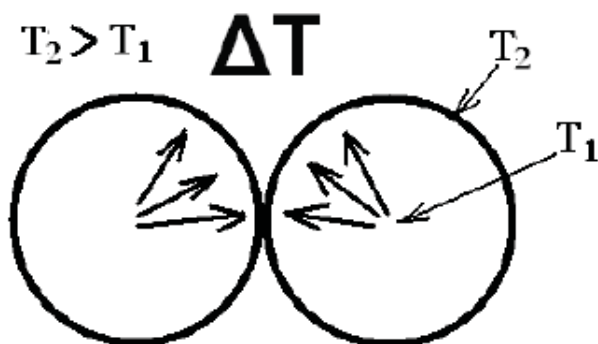


Рис. 11 – Модель радиационного спекания двух частиц

Расчеты по формуле (20) показывают, что радиационное спекание модельной структуры в 10 – 50 раз эффективнее термического.

С точки зрения термодиффузионного механизма полученный результат очевиден. Поглощенная гетерогенным материалом энергия радиационного излучения в итоге передается преимущественно атомам внутренних и внешних поверхностей, вызывая локальные термодиффузионные потоки в реакционной зоне, активирующие процесс спекания [71].

Поверхность порошинок является местом стока электронных возбуждений. Последние безизлучательно рекомбинируют, что вызывает дополнительный разогрев приповерхностных

областей компакта относительно его центральных частей. Возникают градиенты температуры на микроскопическом уровне, способствующие созданию термодиффузионных потоков атомов в реакционную зону, что и определяет активацию спекания компакта. Аналогично идет растворение межзеренных и поровых фаз в керамике при радиационном модифицировании [72].

Радиационно-термические воздействия интенсифицируют уплотнение ферритовых пресс-заготовок на всех стадиях спекания. Анализ закономерностей кинетики уплотнения в рамках модели Ивенсена убеждает в существенном влиянии легкоплавкой добавки на стадии разогрева образца и определяющей роли несовершенств кристаллической решетки на стадии изотермического спекания. При этом стимулирующая роль радиационных воздействий в изотермических условиях сводится к торможению отжига биографических дефектов.

Можно предположить гипотетическую модель, объединяющую, казалось бы, противоречивое действие радиации на подвижность дефектов, обеспечивающих текучесть материала зерен порошка. На наш взгляд, противоречие снимается, если считать, что текучесть материала связана с перемещением дислокаций, а отжиг дислокаций (выведение из объема зерна порошка) обусловлен их скольжением. Генерируемые излучением точечные дефекты (включая и короткоживущие), возникающие в плоскости скольжения, увеличивают эффективный барьер, тормозя их отжиг. В то же время эти дефекты не могут существенно изменить скорость перемещения дислокации из-за диффузионной природы этого процесса. Данная модель основывается на дислокационном механизме текучести, что согласуется с неприменимостью физических моделей спекания порошков.

Результаты эксперимента показывают, что почти двукратное превышение скорости РТ-спекания под скоростью Т-спекания (в исходных порошках) резко снижается после предварительного нагрева порошков. В случае превышения температуры нагрева над температурой спекания эффективность уплотнения выравнивается ( $Z=0$ ). То есть радиационный эффект полностью исчезает в порошках, дезактивированных при температуре, соответствующей значению температуры спекания.

Этот результат свидетельствует о том, что модель радиационного торможения релаксации неравновесных дефектов является еще одним вероятным механизмом РТ-активации спекания ферритовых порошков. Можно заключить, что ранние стадии спекания ферритовых порошков осуществляются, по-видимому, по механизму пороговой дислокационной ползучести, а активирующая роль радиации обусловлена торможением отжига дислокационных дефектов. На более поздних стадиях доминируют, вероятно, иные механизмы массопереноса (например, механизмы объемной самодиффузии), и только на этих стадиях можно ожидать проявления радиационных эффектов по модели РСД.

Рассматривая природу РТ-эффекта, необходимо обратить внимание на повышенную активность распада субзеренных границ в промежуточных фазах в условиях электронного облучения. Следствием такого распада является обогащение объема зерен дислокациями, что, как известно, ускоряет диффузионные процессы массопереноса. Следствием такого распада является также и наблюдаемое растворение паразитных фаз. Более высокое содержание дислокаций в облучаемом материале может быть связано с радиационным торможением их при нагреве за счет нарушения потенциального рельефа плоскостей скольжения точечными радиационными дефектами.

Концепция избыточной радиационной дефектности, возникающей за счет упругих соударений, не способна объяснить эффекты спекания, синтеза и модифицирования керамических ферритовых структур под действием мощных электронных пучков. По нашему мнению, интенсификация процесса синтеза ферритовой керамики под действием интенсивного облучения быстрыми электронами имеет место вследствие реализации следующих механизмов:

1 Рост температуры керамических образцов вследствие каскадных соударений за счет передачи энергии быстрых электронов ионному остову кристаллической решетки.

2 Рост температуры керамических образцов вследствие безизлучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы на поверхности зерен.

3 Интенсификация процессов диффузии за счет градиентов температуры в объеме зерен и на их поверхности (разница температур достигает несколько сотен градусов; при определенных условиях температурные градиенты могут вызвать движение атомов в направлениях, запрещенных законами классической диффузии (так называемая восходящая диффузия)).

4 Гомогенизация ферритовой керамики в процессе радиационного отжига.

5 Радиационная оптимизация межзеренных границ.

6 Растворение пор и примесных фаз в процессе радиационного отжига.

### **Выводы по литобзору и постановки задачи исследования**

Большое число работ [22, 23, 24, 73, 74, 75, 76] посвящено изучению процессов ферритообразования и формированию магнитных свойств в Li- и Li-замещенных (Li-Zn, Li-Ti, Li-Ti-Zn) феррошпинелях, являющихся основой большой группы термостабильных СВЧ ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), а также перспективным материалом катодов литиевых батарей. Однако изучение Mn-Zn-, Ni-Zn- и Mg-Zn-ферритов и других перспективных ферритовых материалов в этом плане не проводилось вообще.

Для улучшения свойств ферритов необходимо получение однофазных температурностабильных композиций с малыми диэлектрическими и магнитными потерями. Свойства ферритов зависят не только от их химического и фазового составов, но и от степени дефектности структуры, связанной с диффузионным обменом кислородом между ферритом и окружающей атмосферой в процессе обжига и охлаждения [77]. Пористость, нарушение стехиометрии, наличие вторых фаз или неполное прохождение реакции ферритизации приводят к снижению химической и структурной гомогенности материала, созданию полей упругих напряжений, искажающих магнитную анизотропию ферритов и обуславливающих ухудшение его магнитных характеристик и их воспроизводимости.

Различие в процессах диффузии кислорода в поликристаллических ферритах при Т- и РТ-обжигах связано с вызванным облучением изменением дефектного состояния феррита вследствие возбуждения электронной и ядерной подсистем решетки.

Способ нагрева прессовки электронным пучком позволяет получать оксидные керамические материалы с однородным фазовым составом и малыми упругими напряжениями, что обеспечивает повышение эксплуатационных характеристик. Исследования, проведенные на феррошпинелях (Mg-, Ni-, Li-, Li-замещенных), а также на гексаферрите бария, синтезированных в пучке ускоренных электронов, убедительно свидетельствуют об увеличении скорости диффузии исходных компонентов, приводящем к более высокой эффективности формирования магнитных свойств в условиях РТ-обжига по сравнению с Т-обжигом.

Исходя из изложенного, цель настоящей работы заключалась в разработке радиационно-термической технологии синтеза Mn-Zn, Ni-Zn, Mg-Zn-ферритов в пучке ускоренных электронов.

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

- определение условий обжига реакционных смесей в пучке ускоренных электронов без операции промежуточного помола и перемешивания;
- изучение кинетических закономерностей радиационно-термического синтеза магнитомягких ферритов в интервале температур 1000°C – 1400°C;
- разработка технологических режимов изготовления порошков магнитомягкой ферритовой керамики радиационно-термическим способом;
- исследование магнитных свойств Mn-Zn, Ni-Zn, Mg-Zn-ферритов, полученных радиационно-термическим способом.



## ГЛАВА 2

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1 Оптимизация, выбор базовых составов и легирующих добавок

В зависимости от способа синтеза ферритовых порошков применяют различное сырье, но наиболее часто – чистые оксиды и соли (сульфаты, нитраты, карбонаты). Независимо от вида сырья, используемого в синтезе, в конечном счете, образуются оксиды, которые вступают между собой в реакцию ферритизации. Однако, химическая реакционная способность смеси оксидов существенным образом зависит от метода ее получения.

К сырью предъявляют два основных требования – стабильность химического состава и физико-химического состояния. Под стабильностью химического состава следует понимать качественное и количественное постоянство контролируемых примесей.

Для получения стабильных и наилучших свойств ферритов желательно применять наиболее чистое сырье с минимальным количеством примесей независимо от их вида, однако с повышением чистоты сырья значительно возрастает его стоимость и, следовательно, себестоимость продукции. Промышленность производит ферриты различных марок, и каждая из них должна обладать определенными свойствами. Может оказаться, что имеющиеся в сырье примеси существенно не влияют на данные свойства, тогда применение более чистого, а, следовательно, и более дорогого сырья ничем не оправдано. Правильнее было бы говорить не вообще о сырье для производства ферритов, а о сырье для производства данной марки ферритов и в соответствии с этим устанавливать требования к количеству примесей. Это позволит применять сырье высокой чистоты только для ферритов с наиболее высокими теми или иными свойствами и шире использовать сырье невысокой квалификации в производстве ферритов.

Так как даже наиболее чистое сырье содержит примеси, оказывающие влияние на свойства ферритов, то в производстве сознательно приспособляются к поставляемому сырью, тем самым создавая условия для удовлетворительного технологического процесса. Однако при смене сырья или изменении технологии его производства, как правило, необходимо менять и технологию ферритов, пока она не «приспособится» к новому сырью. В этом смысле изменения в технологии сырья, если только они не ведут к существенному улучшению его чистоты, нежелательны; нежелательны также поставки одного и того же вида сырья с разных заводов-изготовителей.

Кроме чистоты сырья большое значение для технологии имеет также его физико-химическое состояние, которое характеризует реакционную способность сырья. Оно не

имеет количественных характеристик, а качественно определяется состоянием поверхности частиц сырья, дефектностью кристаллической решетки, процентным соотношением полиморфных модификаций вещества и т.д. Сведения о физико-химическом состоянии сырья важны непосредственно при синтезе ферритовых материалов.

В настоящей работе была поставлена задача по оптимизации составов марок 2000НМ Mn-Zn, 2000НН Ni-Zn, 600НН Mg-Zn-ферритов с целью повышения таких их эксплуатационных характеристик, как магнитная проницаемость, магнитная индукция, диэлектрическая проницаемость, а также с целью понижения магнитных потерь (для ферритов не радиопоглощающих марок). Основным требованием к проводимой оптимизации состава было требование, чтобы радиационно-термическое спекание оптимизированного состава происходило не хуже, чем изначального состава.

Оптимизация состава феррита каждой изучаемой марки проводилась путем изменения марганца (магния, никеля), цинка, железа как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения (с учетом сохранения стехиометрии, соответствующей формуле шпинели) до 1,6% форм. ед. через каждые 0,2% форм. ед. Таким образом, было изготовлено по 8 партий с повышенным содержанием каждого из катионов и по 8 партий с пониженным содержанием каждого катиона относительно базового состава (не модифицированного) феррита (при этом уменьшение (увеличение) содержания остальных катионов суммарно равнялось увеличению (уменьшению) содержания варьируемого катиона. Численность каждой партии составляла 10 образцов.

## 2.2 Приготовление реакционных смесей и образцов

В качестве базовых составов Mn-Zn-феррита использовались ферриты, полученные модифицированием составов промышленных марок 2000НМ и 2500НМС2. Феррит 2000НМ применяется в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления катушек индуктивности, трансформаторов для работы в слабых полях частоты до 100 кГц.

В качестве базового состава Ni-Zn-феррита использовался феррит промышленной марки 2000НН, его состав -  $\text{Ni}_{0,32}\text{Zn}_{0,68}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

С целью получения Mg-Zn-феррита по уровню параметров соответствующего Ni-Zn-ферриту промышленной марки 600НН, разработан базовый состав Mg-Zn-феррита, не содержащий дефицитный и дорогой оксид никеля. Данный феррит пригоден для применения в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления катушек индуктивности, трансформаторов для работы в слабых полях частоты до 2,0 МГц, а также в качестве радиопоглощающего материала. Химический состав феррита –  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

### **2.2.1 Изготовление порошков ферритов**

Главное назначение подготовительных операций в технологии – достижение максимальной гомогенности шихт исходных компонентов и придание им технологичности. Поэтому операции помола проводят дважды в сухом состоянии.

В ферритовом производстве промышленное распределение получили три метода – оксидный, солевой, соосаждения.

Оксидный метод занимает доминирующее положение в производстве ферритовых порошков. В качестве сырья использовались порошкообразные окислы, которые брались в определенных пропорциях и совместно размалывались в вибрационной мельнице. При этом происходит перемешивание и размельчение окислов. Основные достоинства оксидного метода заключаются в простоте технологического процесса, достаточной точности сохранения заданного химического состава сложных синтезируемых композиций, отсутствии отходов и вредных примесей, невысокой стоимости сырья. Склонность ферритовых изделий к образованию термических трещин уменьшается с увеличением степени окисления порошков. Для некоторых марок ферритов оксидная технология обеспечивает высокое содержание кислорода в шихте и позволяет уменьшить брак в производстве.

### **2.3 Радиационно-термическое спекание образцов**

Под электронно-лучевыми (ЭЛ) технологиями понимают технологические операции, в основе которых лежит использование электронных пучков разной мощности и энергий.

В зависимости от энергии быстрых электронов все многообразие ЭЛ-технологий делится на два класса:

1) Технологии, основанные на электронно-лучевом нагреве материала. К ним относятся плавление, сварка, закалка, отжиг, поверхностное упрочнение материалов, размерная обработка изделий. Главная отличительная особенность указанных процессов состоит в применении мощных пучков электронов с низкими энергиями 2-200 кэВ.

2) Технологии радиационного модифицирования (изменения свойств) и синтеза материалов. Этот класс операций включает полимеризацию, сшивание полимеров, синтез и спекание керамических структур, направленное изменение свойств (модифицирование) твердых тел, дезинфекцию и др. Поскольку в данном случае необходимо получить радиационные эффекты в объеме материала, то используется сильно проникающее в вещество излучение – электроны с большими энергиями (1 – 5) МэВ.

### 2.3.1 Электронный линейный ускоритель

Среди большого арсенала источников ионизирующего излучения ускорители электронов являются наиболее технологичными аппаратами в силу следующих качеств: низкая степень активации объектов облучения, варьирование мощности поглощенной дозы в широких пределах, высокая степень точности дозиметрии электронного пучка, относительно высокая степень однородности поглощенной дозы по облучаемому объему [78, 79].

В качестве электронных пучков при реализации радиационных технологий, как правило, используются ускорители электронов. В настоящее время существует несколько десятков типов таких устройств. Независимо от круга решаемых задач и параметров, ускорительные аппараты состоят из одинаковых узлов: инжектор электронов, ускорительное устройство, устройство управления пучком, вакуумная система [80, 81].

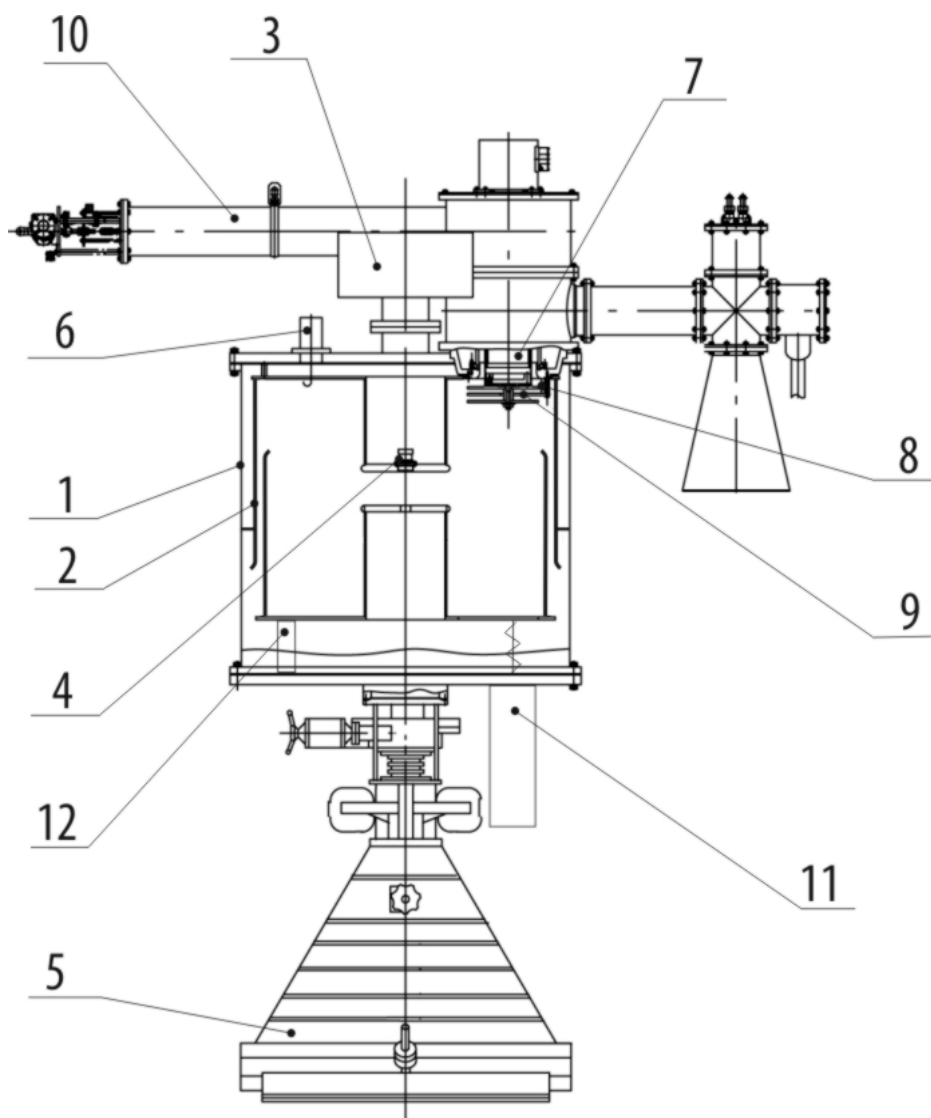
В настоящей работе был использован ускоритель для радиационно-термической обработки: «Ускоритель ИЛУ-6» (рис. 12) Институт ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск).



Рис. 12 – Электронный ускоритель ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН г. Новосибирск)

В линейных ускорителях заряженных частиц электроны (или другие заряженные частицы) ускоряются в вакууме вдоль оси ускорителя продольно направленным электрическим полем [82].

В высокочастотных ускорителях (к которым относятся ускорители типа ИЛУ) для ускорения электронов используется переменное высокочастотное (ВЧ) электрическое поле, поэтому вопрос обеспечения электрической изоляции решается проще. В ускорителях типа ИЛУ электроны ускоряются в зазоре ВЧ резонатора высокой добротности. Резонатор возбуждается ВЧ генератором через петлю связи, и ВЧ цепь работает как повышающий трансформатор [83]. На рис. 13 показано устройство ускорителя электронов ИЛУ-6 [84]. Основные параметры ускорителя электронов ИЛУ-6 представлены в таблице 5.



- 1 – вакуумный бак; 2 – резонатор; 3 – магнетрон типа НМД; 4 – инжектор электронов; 5 – выпускное устройство; 6 – измерительная петля; 7 – анод лампы ВЧ генератора; 8 – опора петли ввода ВЧ мощности; 9 – петля ввода ВЧ мощности; 10 – катодный шлейф; 11 – ввод напряжения смещения -7кВ; 12 – опоры нижней половины резонатора

Рис. 13 – Ускоритель электронов ИЛУ-6

Таблица 5 – Параметры ускорителя электронов ИЛУ-6

Максимальная энергия электронов	2,5 МэВ
Рабочая частота резонатора	117 МГц
Импульсная мощность ВЧ генератора	до 2,5 МВт
Максимальный импульсный ток пучка	450 мА
Максимальный средний ток пучка	8 мА
Длительность импульса тока пучка	0,5 мс
Частота повторения импульсов	до 50 Гц
Длина выпускного окна	980 мм
Ширина зоны облучения	900 мм
Выводимая в атмосферу мощность электронного пучка	до 16 кВт
Высота вакуумного бака ускорителя ИЛУ-6 вместе с ВЧ генератором	более 2 м

Ускорители типа ИЛУ являются достаточно специфическими линейными высокочастотными ускорителями – это однорезонаторные машины, работающие в режиме стоячей полуволны (в отличие от большинства линейных ускорителей). Рабочие частоты ускорителей ИЛУ находятся в метровом диапазоне радиоволн – 118 МГц (ИЛУ-6). Длина ускоряющего промежутка ускорителя ИЛУ-6 – 16 см. Ускоряющий зазор у этих машин короче длины волны в вакууме, поэтому в процессе ускорения электроны приобретают энергию, практически равную максимальному напряжению на резонаторе [85]. В ускорителях ИЛУ используется триодная электронная пушка (имеющая управляющий электрод), расположенная непосредственно перед ускоряющим зазором. Использование управляющего напряжения на электронной пушке позволяет быстро регулировать ток пучка и уменьшает фазовый угол инжекции, что существенно снижает разброс энергии электронов в пучке [86, 87].

Мощность пучка определяется мощностью ВЧ генераторов, питающих резонатор. Ускорители ИЛУ имеют рекордно высокую для линейных ускорителей эффективность преобразования ВЧ мощности в мощность пучка – от 50 до 70 % в зависимости от энергии и мощности пучка. Низкая (для ВЧ ускорителей) рабочая частота позволяет сделать ВЧ генераторы на мощных триодах, которые выпускаются промышленностью и стоят гораздо дешевле магнетронов и клистронов, которые используются для ВЧ питания большинства мощных ВЧ ускорителей [88].

Ускоритель ИЛУ-6 имеет диапазон рабочей энергии 1,2–2,5 МэВ, мощность пучка до 40 кВт при энергии 2 МэВ и до 20 кВт на верхней и нижней границах энергии. Эти параметры востребованы промышленностью, и начиная с 1975 г. ускорители ИЛУ-6 используются для реализации широкого спектра технологических процессов [89].

В ускорителе ИЛУ-6 энергия 2,5 МэВ достигается при анодном напряжении ВЧ

генератора в диапазоне 30–34 кВ, а напряжение амплитудой 2,5 МВ существует только внутри резонатора [90]. Таким образом, при энергии электронов 2,5 МэВ максимальное внутреннее напряжение составляет 2,5 МВ, но снаружи вакуумного бака ускорителя напряжение не превышает 35 кВ, поэтому нет необходимости использовать газовую или масляную изоляцию высоковольтных цепей. В результате размеры ускорителя ИЛУ-6 на энергию 2,5 МэВ являются более чем скромными – высота вместе с генератором, установленным над баком ускорителя, 2 м [91].

Установка «Ускоритель ИЛУ-6» размещена в отдельно стоящем здании №15 Института ядерной физики СО РАН. В состав установки входят пультовая комната и зал облучения с установленным в нём импульсным линейным ускорителем электронов ИЛУ-6. Помимо ускорителя ИЛУ-6 в здании №15 в отдельном помещении размещается вытяжная вентиляционная камера. К зданию подведены технологические коммуникации – горячая и холодная вода, канализация, электроэнергия, сжатый воздух, обратное водоснабжение.

В пультовой комнате расположены системы управления ускорителем и подпучковым оборудованием, мониторы видеонаблюдения, рабочий стол для персонала и раковина с краном, к которому подведены горячая и холодная вода. В пультовой установлен телефон, имеющий выход в городскую телефонную сеть рисунок 14.



Рис. 14 – Пультовая комната с системой управления ускорителем и видеонаблюдением

Зал облучения имеет 3 уровня – 1 надземный этаж с отметкой 0.0 и 2 подземных уровня с отметками -3,85 и -6,0 метров. Ускоритель ИЛУ-6 установлен на первом подземном уровне с отметкой -3,85 м, его выпускное устройство располагается на нижнем подземном уровне.

На основе этой установки был разработан и изготовлен стенд для радиационно-термической обработки.

### 2.3.2 Ячейка радиационно-термического спекания

Для проведения радиационно-термической обработки необходимо было разработать и изготовить подпучковое оборудование для проведения процесса – реактор и его держатель.

При прохождении излучения через вещество происходят следующие явления, вероятность которых зависит от сорта частиц и их энергии: взаимодействие с электронными оболочками атомов или молекул в веществе, упругие столкновения с ядрами в веществе, ядерные реакции. В результате этих явлений излучение теряет энергию, передавая ее веществу, и может или пройти через вещество или полностью поглотиться внутри него. Само вещество в результате воздействия может нагреться, изменить молекулярную или кристаллическую структуру, или химический состав, возбудиться и затем излучить характерные для элементов вещества спектры. Для электронов существенны только взаимодействия с электронными оболочками и торможение в поле ядра [92].

При проведении радиационно-термического метода спекания образцов для разогрева используется облучение интенсивными пучками высокоэнергетических электронов. Процесс превращения кинетической энергии ускоренных электронов в тепловую обладает высокой эффективностью. Даже при энергии пучка несколько десятков кэВ более 97% ее превращается в тепло.

Ускорители заряженных частиц являются источниками ионизирующего излучения, поэтому их устанавливают в специальных помещениях, которые оборудованы радиационной защитой. Составными компонентами ионизирующего излучения являются: пучки ускоренных частиц, выведенные из ускорителя; вторичное излучение, образованное при взаимодействии ускоренных частиц с мишенью или с деталями ускорителя и вакуумной камерой; а также рассеянное излучение от защитных стен, воздушной среды и различных устройств, расположенных в помещении. При создании защиты преследуется цель понизить уровень излучения, возникающего вокруг ускорителя.

Наиболее широкое применение в промышленности получили электронные ускорители с небольшими энергиями (примерно до 10 МэВ). В нашей работе используется энергия электронов в пучке, равная 2,5 МэВ и 10 МэВ. Для расчета защиты радиационной безопасности наиболее тяжелым будет режим работы с мишенями. Обычно мишени ускорителей таких энергий проектируются так, чтобы обеспечить максимальное преобразование энергии электронов в энергию тормозного излучения. При выборе толщины мишени учитываются два конкурирующие фактора. С одной стороны, чем толще мишень, тем большее число электронов преобразует свою энергию в энергию тормозного излучения. Если посмотреть с другой стороны, то при увеличении толщины начинает сказываться



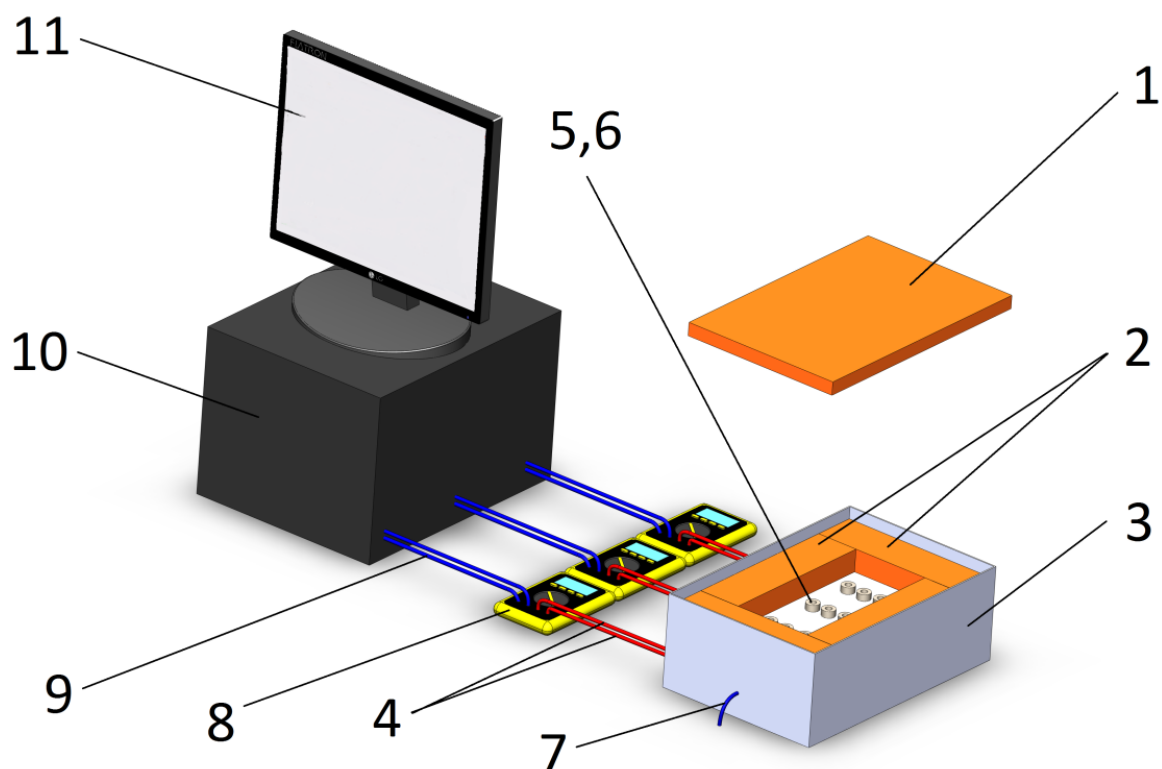
поглощение излученных  $\gamma$ -квантов в самом материале мишени. Оптимальными мишенями называются мишени, которые обеспечивают максимальный выход тормозного излучения. Они изготавливаются из вещества с большим атомным номером и толщиной, обеспечивающей наилучшую конверсию электронов в тормозное излучение.

Для сооружения защиты целесообразно применять свинец, т.к. это материал наиболее эффективно поглощает излучение и позволяет создавать компактную защиту. Однако с увеличением энергии общая стоимость защиты возрастает, требования экономичности начинают преобладать над соображениями компактности и более подходящим для защиты становится шамот или бетон. Если заняться расчетом защиты для электронного ускорителя из свинца или шамота, то окажется что в обоих случаях потребуется одинаковое количество материала. Понятно, что стоимость свинца будет в несколько десятков раз выше, чем стоимость кирпичей из шамота. Кроме того, кирпич широко применяется в строительстве и не требует разработки специальной конструкции.

Спроектированная ячейка для радиационно-термической обработки образцов является локальной защитой, которая концентрируется вокруг области, где возникают максимальные потоки излучения. Во многих случаях такая защита снижает уровень излучения, возникающего в наиболее опасной точке (мишени), до среднего вокруг ускорителя. Вследствие этого толщину глобальной защиты можно значительно уменьшить.

Для проведения радиационно-термической обработки образцов была спроектирована 3D модель блока измерения температуры и ячейки. 3D Модель блока измерения температуры и ячейки представлена на рисунке 15.

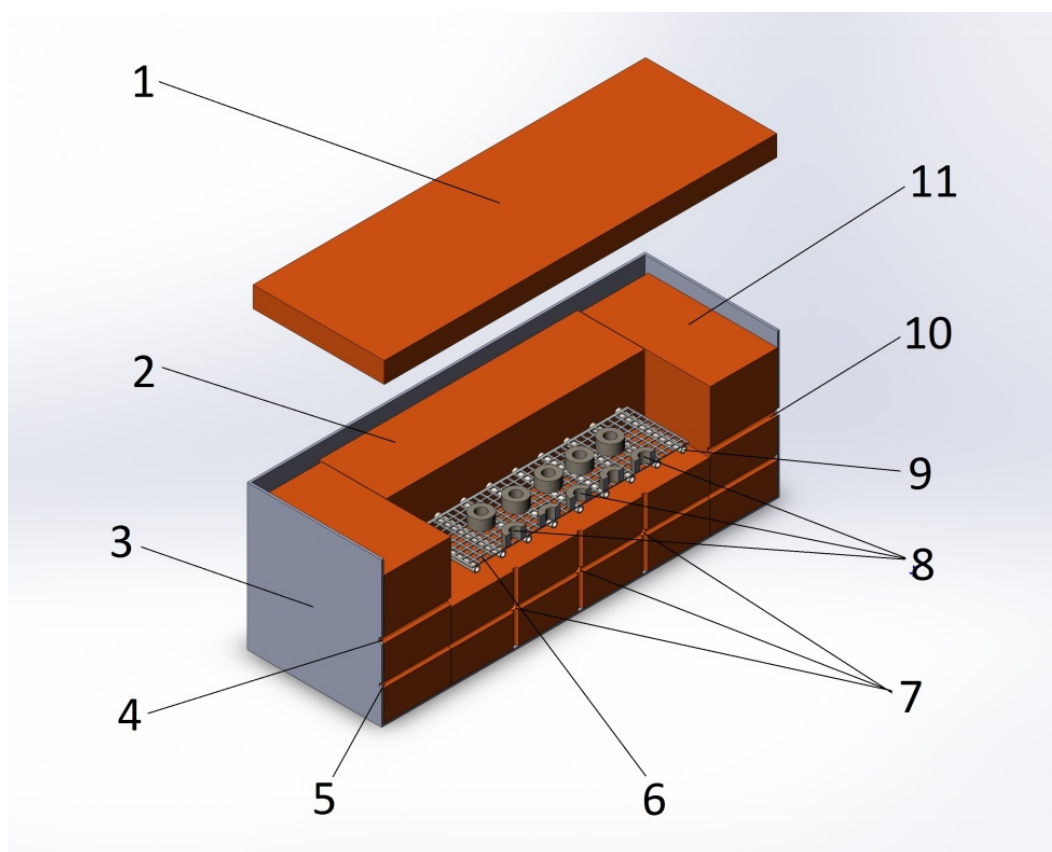
Радиационно-термическая обработка проводится на воздухе или в газовой среде. Корпус ячейки 3 изготавливается из листов нержавеющей стали толщиной 2 мм, в которую укладываются шамотные огнеупорные кирпичи ШБ-8 размерами 250×124×65 мм. Огнеупорный кирпич в отличие от обычного керамического кирпича, который начинает разрушаться при температуре 800°C, выдерживает температуры до 1500-1700°C без малейших повреждений. Это особенно важно, т.к. в процессе облучения образец нагревается от 600 до 1400°C. Огнеупорный кирпич имеет высокий коэффициент теплопроводности, а, следовательно, отлично сохраняет и отдает тепло. Данный вид кирпича имеет широкую область применения за счет своей универсальности и сравнительной дешевизны. Ячейка закрывается крышкой 1 изготовленной из шамотовой пластины, которая является прозрачной для электронного пучка. Толщина этой пластины подбирается таким образом, чтобы потери энергии электронов не превышали 10%, и ими можно было пренебречь. Массовая толщина пластины равняется примерно 0,18 г/см<sup>2</sup>. Крышка Облучаемые образцы 8 помещаются в ячейку.



1 - крышка ячейки; 2 - кирпич шамотный огнеупорный; 3 - корпус ячейки (нержавеющая сталь); 4 - провода от термопары; 5 - облучаемый образец; 6 - место спая термопары и заземлителя; 7 - провод для заземления; 8 - АЦП; 9 - провод для передачи информации с АЦП на ПК; 10 - персональный компьютер; 11 – монитор

Рис. 15 – Внешний вид ячейки для радиационно-термической обработки образцов

Сбоку к трем образцам, являющимся контрольными, подводятся спайи термопар 6. Также к измерительным спаям 6 приваривается платиновый заземлитель от которого отходит провод 7, который подавляет наводки, создаваемые инжектируемым зарядом. По проводам 4 от 3-х термопар на блок измерения температуры поступает электродвижущая сила, пропорциональная температурам трех контрольных образцов. Всего имеется 3 (три) термопары, заведенные в объем трех контрольных образцов, расположенных в разных точках в ячейке: две термопары по краям ячейки и одна в центре ячейки. По проводам 9 информация с блока измерения температуры поступает на процессор персонального компьютера 10, где установлено программное обеспечение, позволяющее фиксировать температуру контрольных образцов. Показания температуры фиксируются и на монитор 11 выводятся зависимости температуры от времени в трех точках ячейки. На рис. 16 представлена ячейка в разрезе.



1 - крышка ячейки; 2 - кирпич задний; 3 - корпус ячейки; 4 - отверстие для вывода газа;  
 5 - отверстие для провода заземления; 6 - платиновая сетка; 7 - отверстия для 3-х термопар;  
 8 - контрольные образцы; 9 - керамическая трубка; 10 - отверстие для ввода газа;  
 11 - боковой кирпич

Рис. 16 – Ячейка для радиационно-термического спекания образцов в разрезе

Через специально изготовленные отверстия в кирпиче и корпусе производится подача через отверстие 10 и вывод через отверстие 4 напускаемого газа. Это позволяет совершать радиационно-термическую обработку в газовой среде.

Таким образом, в настоящей НИР разработана ячейка для РТО материалов электронной техники, в частности, ферритов путем воздействия быстрых электронов. Настоящая ячейка, в отличие от известных на сегодняшний день ячеек для РТО и спекания ферритовой керамики позволяет проводить РТО и спекание в различных газовых средах (азот, аргон, обогащенный кислородом воздух), а также позволяет проводить одновременное измерение температуры в трех контрольных образцах, размещенных в разных точках ячейки. Блок измерения температуры сохраняет на компьютере данные о значении температуры контрольных образцов в любой момент времени как во время РТО, так и по ее окончании (в процессе

остывания). Кроме электронного ускорителя ИЛУ-6 в работе был использован ускоритель электронов «Электроника ЭЛУ-6».

### 2.3.3 Измерение температуры образцов в процессе РТС

В случае термического нагрева, когда нагревание объекта осуществляется посредством передачи тепла от нагреваемой поверхности в объем объекта, максимальная температура объекта наблюдается на поверхности. При радиационно-термическом разогреве происходит объемный разогрев объекта. При этом область максимального разогрева располагается в объеме объекта, и ее положение определяется местоположением области максимального поглощения энергии излучения электронного пучка материалом объекта. При использовании сверхмощных высокоэнергетических пучков заряженных частиц выравнивание температуры по объему объекта не происходит. Например, перепад температур по объему облучаемого объекта на ускорителе ИЛУ-6 достигает  $100^{\circ}\text{C}$  при нагревании объекта до  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ , а при нагревании объекта до температуры  $1200^{\circ}\text{C}$  этот перепад составляет уже  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . В этих случаях уже крайне необходимы знания о максимальной температуре объекта, чтобы не выйти за граничные значения (плавление, рекристаллизация, испарение, разложение, спекание и т.д.) (рисунок 17).

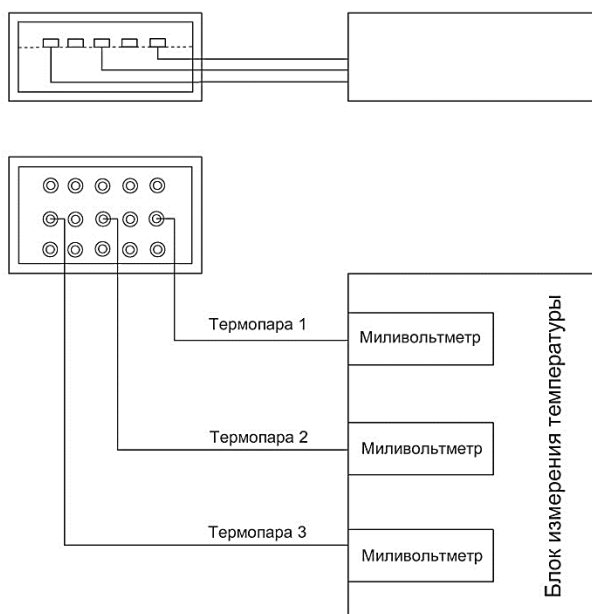


Рис. 17 – Схема блока измерения температуры контрольных образцов

Решение данной задачи предлагается осуществлять способом измерения температуры, заключающемся в вводе измерительного спая термопары в контакт с контролируемым

объектом на расстоянии  $l = (0.25 - 0.30) \cdot R$  от облучаемой поверхности, где  $R$  – пробег электронов в материале объекта, регистрируют со свободных концов термопары термо-ЭДС, по величине которой судят о температуре объекта.

При прохождении ускоренных электронов через вещество большая часть энергии излучения пучка преобразуется в тепловую энергию, что приводит к повышению температуры облучаемого объекта. Скорость разогрева и температура объекта определяется мощностью пучка ускоренных электронов. При этом разогрев обладает одной особенностью, заключающейся в неравномерности прогрева объема объекта - распределение температуры по толщине объекта описывается кривой с максимумом. Максимум температуры соответствует месту максимального поглощения энергии излучения пучка электронов. Местоположение этого максимума температуры, в свою очередь, определяется энергией электронов в пучке: чем выше энергия электронов в пучке (чем больше пробег электронов в объекте), тем глубже от облучаемой поверхности объекта находится максимум тепловыделения. Установлено соотношение между положением максимума температуры мишени и энергией электронов в пучке (пробегом электронов в объекте)  $l = (0.25 - 0.30) \cdot R$ , где  $l$  – расстояние от облучаемой поверхности объекта до положения максимума температуры мишени, а  $R$  – пробег электронов в материале объекта. Введение операции удаления места контакта измерительного спая с контролируемым объектом на расстояние  $l = (0.25 - 0.30) \cdot R$  от облучаемой поверхности позволяет повысить в 15-20 раз точность определения температуры объекта во время нагревания его излучением электронного пучка [93].

Следует также отметить, что процесс измерения температуры в условиях мощных электромагнитных полей (каковыми являются и потоки быстрых электронов) сопряжен с рядом проблем. Основной из этих проблем является то, что наиболее распространенные устройства, содержащие термопару и измерительный прибор, не обеспечивают требуемую точность измерений, так как уровень э.д.с. помехи в них – весьма велик. В [22, 23, 24] для уменьшения э.д.с. помехи, подавления наводок, создаваемых инжектируемым зарядом, к измерительному спаю приваривался платиновый заземлитель. К числу устройств, позволяющих получить общее ослабление напряжения помехи, принадлежит устройство [94], состоящее из трехэлектродной термопары с компенсирующим трансформатором и запоминающего конденсатора. Применение таких устройств позволяет достичь уменьшения помехи до величины порядка 24-140%. Однако, такие устройства являются не дешевыми. Особенно в тех случаях, когда требуется (как в нашем случае) применение нескольких термопар. В [94] предложен способ подавления помех в цепях термопар с использованием четырех термоэлектродов двух родов, при котором сигнал одной пары разнородных электродов модулируют с помощью переключателя, берут два отсчета получаемых от

электродов сигналов при разных положениях переключателя и далее вычисляют определенным образом выходной сигнал с уменьшенным содержанием помехи. Однако, для получения достаточно хорошего эффекта подавления помех требуется введение в цепь низкоомных термоэлектродов дополнительных резисторов для выравнивания сопротивлений всех электродов, что трудно обеспечить длительное время в процессе эксплуатации из-за дрейфа сопротивлений самих термоэлектродов. Эффект способа получается при условии равенства величины помехи для моментов времени первого и второго отсчета, что практически не соблюдается в силу того, что реальные помехи переменны во времени, например, 50 Гц промышленной частоты. В [95] предложен способ подавления помех в цепях термопар, а также конструкция самой термопары. Сущность изобретения состоит в том, что свободные концы четырехэлектродной термопары непосредственно или опосредованно объединены. Сигналы со свободных концов однородных электродов суммируют. Фигуру, образованную однородными электродами первого рода, включающую в себя сами электроды и пространство между ними, хотя бы частично размещают в пространстве между электродами другого рода, преимущественно симметрично. Цепи однородных электродов балансируют, например, по их сопротивлению. При изготовлении термопары объединяют электроды в один рабочий спай. Электроды размещают в четырех продольных направляющих, например отверстиях или пазах, изоляционной, преимущественно керамической трубки или бруска. Настоящее техническое решение позволяет реализовать подавление помех более, чем в 10 000 раз [96].

В настоящей НИР нами была реализована для измерения температуры контрольных образцов модификация способа, предложенного в [96]. Сущность модификации состояла в том, что используемая четырехэлектродная термопара была дополнена 5-м электродом (платиновым), являющимся заземлителем. Использование такой конструкции позволяло по сравнению с конструкцией термопары [96] добиться подавления помех более, чем в 15 000 раз.

Таким образом, для температурного контроля облучаемых образцов в разработанном нами стенде РТС используются пятиэлектродные термопары. В качестве измерительных электродов первого рода использовалась платина. В качестве измерительных электродов второго рода использовался платинородий (90% платины, 10% родия). В качестве пятого электрода (заземлителя) использовалась платина. Одни свободные концы всех электродов сваривали в спай. Вторые концы измерительных электродов первого рода соединяли и подавали на первую клемму мультиметра. Вторые концы измерительных электродов второго рода соединяли и подавали на вторую клемму мультиметра. Свободный конец пятого электрода заземляли. Все пять электродов помещали в керамическую изоляцию, причем четыре измерительных электрода размещали в керамическом бруске с отверстиями таким

образом, чтобы электроды первого рода симметрично размещались в пространстве между электродами другого рода. Причем, цепи однородных электродов балансировали по их сопротивлению.

#### 2.3.4 Регулирование газовой среды в процессе реализации технологии

Разработанные стенд РТС и ячейка РТС позволяют осуществлять регулирование газовой среды в процессе радиационно-термической обработки ферритовой керамики. Применение такой операции осуществлялось нами в процессе остывания ферритовых образцов. В настоящей работе применялись такие газовые среды, как аргон, азот и обогащенный кислородом (до 35-45% по содержанию) воздух.

Направленность окислительно-восстановительных процессов в феррите зависит от температуры. При атмосферных условиях при температуре, равной (близкой) температуре спекания, преобладает восстановительный процесс, т.е. кислород покидает ферритовую заготовку (стехиометрия по кислороду уменьшается), а во время охлаждения ферритовых образцов наблюдается обратный процесс - окислительный. При охлаждении происходит насыщение феррита кислородом и, как следствие, повышение стехиометрии по кислороду. Наиболее интенсивное поглощение кислорода из окружающей атмосферы наблюдается в диапазоне температур 700-800°C.

Осуществляется процесс следующим образом. По окончании процесса РТ-спекания выключают ускоритель быстрых электронов, и начинается процесс остывания ферритовых образцов. Охлаждение от температуры спекания до температуры 900-850°C ведут путем естественного охлаждения на воздухе ячейки для радиационно-термического спекания, а при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры ведут путем пропускания через ячейку радиационно-термического спекания медленным током (скорость подачи 0,02-0,05 л/мин) газа (обогащенный кислородом воздух, аргон или азот). Скорость подачи газа регулируется с помощью вентеля на баллоне. Скорость подачи должна быть такой, чтобы скорость остывания образцов не превышала 50-70°C/мин.

При подаче в ячейку РТС обогащенного кислородом воздуха идет процесс окисления (кристаллическая решетка феррита обогащается кислородом и часть ионов  $\text{Fe}^{2+}$  переходит в состояние  $\text{Fe}^{3+}$ . В результате существенно повышается индукция насыщения (на 20-22%) и магнитная проницаемость (на 15-17%) магнитомягких ферритов  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . **Проведенные результаты позволили разработать радиационно-термический способ получения магнитомягких ферритов типа  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$  с повышенными эксплуатационными характеристиками.**

Охлаждение в инертной среде в интервале 850 – 900°C приводит к восстановлению части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате возрастает диэлектрическая проницаемость феррита в интервале частот 10 – 30 МГц и уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь, что способствует процессам поглощения электромагнитных волн в данном диапазоне частот.

**Проведенные результаты позволили разработать радиационно-термический способ получения магнитомягких ферритов типа  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  с повышенными эксплуатационными характеристиками.** При использовании разработанного способа диэлектрическая проницаемость модифицированных ферритов указанного состава увеличивается на 15-20%, а тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается на 12-15%.

## **2.4 Определение элементного состава образцов**

Элементный анализ образцов после радиационно-термического спекания (РТС) проводился методом рентгеноспектрального микроанализа (электронно-зондового) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7800F (растровый электронный микроскоп высокого разрешения с катодом Шоттки и супергибридной объективной линзой). В Супер Гибридной Объективной Линзе (SHL) постоянное магнитное поле перекрывается электростатическим полем. Снижение хроматических и сферических aberrаций улучшает разрешение, особенно при низких ускоряющих напряжениях. Магнитное поле SHL не оказывает влияния на образец, что делает возможным наблюдение магнитных материалов без проблем и кристаллографического анализа методом EBSD без искажений.

Энергетический фильтр, установленный непосредственно под верхним детектором электронов (UED), позволяет выбирать энергию детектируемых электронов. Вторичные электроны и/или обратно-рассеянные электроны могут быть точно разделены, даже при низких ускоряющих напряжениях. Это позволяет наблюдать состав поверхности образца с использованием изображения в обратно-рассеянных электронах даже при низких ускоряющих напряжениях.

Напряжение смещения, приложенное к образцу (режим GB), уменьшает скорость падающих электронов и увеличивает скорость эмитируемых. Это позволяет получать изображения высокого разрешения с хорошим соотношением сигнал-шум, даже при низком эффективном ускоряющем напряжении (на образце). Использование режима GB с более высокими значениями напряжения смещения позволяет проводить наблюдения с высоким разрешением даже при эффективных ускоряющих напряжениях порядка десятков вольт. На рисунке 18 представлено изображение микроскопа JEOL JSM 7800F.





Рис. 18 – Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 7800F

JSM-7800F комплектуется четырьмя детекторами электронов. Верхний детектор электронов (UED), верхний детектор вторичных электронов (USD), детектор обратно-рассеянных электронов (BED), и нижний детектор электронов (LED). UED. Энергетический фильтр позволяет выбирать энергию улавливаемых электронов, что позволяет управлять соотношением между вторичными и обратно-рассеянными электронами в регистрируемом сигнале. USD улавливает электроны низких энергий, отраженные от энергетического фильтра. BED позволяет ясно наблюдать контраст каналирования, регистрируя малоугловые обратно-рассеянные электроны. LED позволяет формировать псевдо 3Д изображение, демонстрирующие шероховатость поверхности, используя эффект освещения.

## **2.5 Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования образцов**

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ объектов исследования проводился на дифрактометрах ДРОН-3М (Россия) (рис. 19), D8 Advance Bruker AXS (Германия) (рис. 20) и порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) (рис. 21).



Рис. 19 – Рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М



Рис. 20 – Рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия)

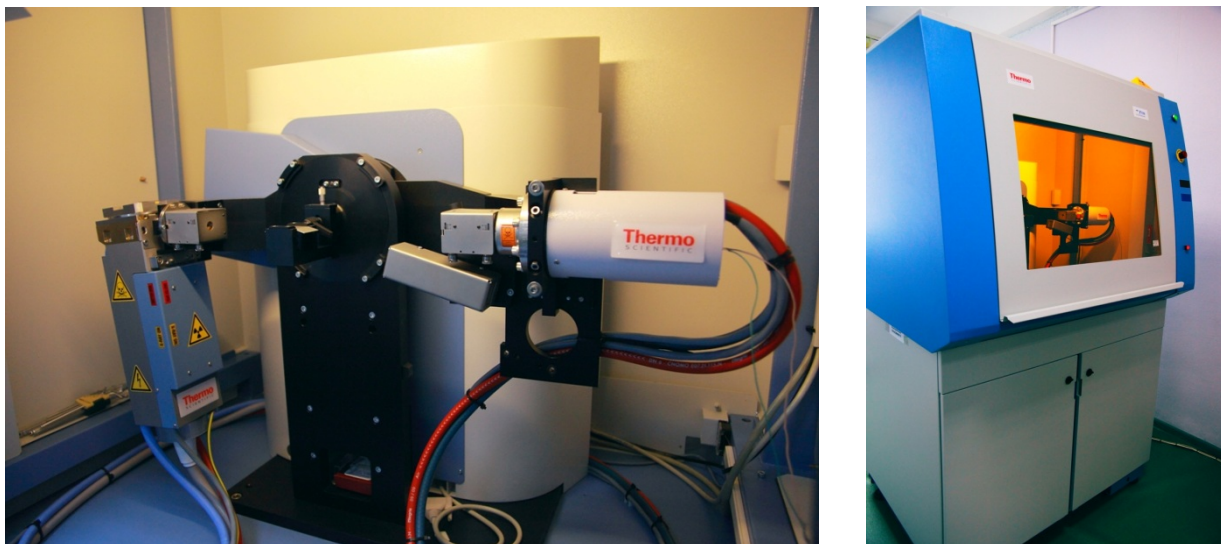


Рис. 21 – Рентгеновский порошковый дифрактометр ARL X'TRA

При проведении рентгенофазового анализа использовалось  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, а также трубка с железным анодом (рабочий ток – 25 мА, напряжение – 25 кВт). Длина волны излучения 0,193728 нм. При съемке образцов использовался фильтр из Мп. Фокусировка осуществлялась по методу Брэгга-Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения производились при комнатной температуре.

В методе рентгеновского фазового анализа, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой. При этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

Идентификация интенсивных пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0. Рентгенофазовый анализ образцов сводится к определению серии межплоскостных расстояний и сравнению их со справочными данными базы порошковых дифракционных данных, которая основана на картотеке PDF2.

Оценка среднего размера ( $L_c$ ) областей когерентного рассеяния для выявленных фаз всех изученных в работе образцов проводилась расчетным путем из параметров рентгеновских дифрактограмм с помощью формулы Дебая-Шеррера:

$$L_c = k\lambda/B\cos\theta \quad (21)$$

где  $L_c$  – средний размер области когерентного рассеяния, нм;  $k$  – константа, равная 0,89;  $B$  – полуширина дифракционной линии для угла отражения  $\theta$ , соответствующего первому дифракционному максимуму из набора линий, присущих каждой из выявленных

фаз, рад.;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского  $\text{CuK}_\alpha$  - излучения, нм;  $\lambda = 0,154056$  нм ( $1,54056 \text{ \AA}$ ).

Вертикальная дифракционная система тета ARLX'TRA предназначена для проведения порошковых исследований. При использовании тета гониометра проба остается неподвижной в горизонтальном положении, в то время как перемещаются рентгеновская трубка и детектор. Такая геометрия особенно рекомендуется для трудно устанавливаемых проб (порошки, жидкости, и т.д.). Система ARLX'TRA работает в диапазоне углов  $2\theta$  от  $-8^\circ$  до  $160^\circ$ , снабжена системой цифрового серво-привода высокого разрешения с оптическим декодером (точность декодера  $\pm 0,00025$  градуса). Прибор снабжен коллиматорными щелями Соллера  $1,15^\circ$  и гибкой системой щелей для отраженного излучения, постоянно подстраиваемой микрометром в диапазоне  $0 - 10$  мм. В качестве источника рентгеновского излучения используется  $\text{Cu}$  рентгеновская трубка с максимальной мощностью  $2000$  Вт.

Для регистрации рентгеновского излучения используется  $\text{Si}$  полупроводниковый детектор. Область линейной скорости счета детектора составляет до  $50000$  имп./сек, внутренний фон ниже  $0,1$  имп./сек, КПД составляет практически  $100\%$  для рентгеновского  $\text{Cu K}\pm$ .

Дифрактометры снабжены программным обеспечением, позволяющим обрабатывать рентгеновские порошковые спектры, уточнять параметры элементарной ячейки, определять степень кристалличности, делать оценки размеров кристаллитов.

## **2.6 Мёссбауэровские исследования образцов ферритовой керамики**

Спектрометр мёссбауэровский MC-1104Ем предназначен для измерения мессбауэровских спектров поглощения и эмиссии при комнатной, пониженной и повышенной температурах, а также в «сжатой» геометрии, обеспечивающей повышенную скорость измерений при комнатной температуре. Спектрометр состоит из аналитического блока, электронного блока, связанного кабелями с узлами спектрометра, азотозаборного устройства с азотопроводом, блока питания криостата и персонального компьютера.

Управления спектрометром MC-1104Ем осуществляется специальной программой IBM-совместимого персонального компьютера (ПК) с ОС Windows (98 SE или XP) через USB-контроллер компьютера.

Спектрометр мёссбауэровский MC-1104Ем является установкой, предназначенной для исследований в области воздействия гамма-излучения на вещество. В зависимости от содержания мёссбауэровского изотопа в исследуемых образцах используются специальные закрытые (мёссбауэровские) радионуклидные источники (ЗРИ) гамма-излучения. В нашей работе использовался анализ на изотопе  $\text{Fe}^{57}$ , а источником гамма-излучения служил  $\text{Co}^{57}$ .



## 2.7 Измерение магнитных характеристик образцов

Использовалась магнитоизмерительная установка МК-3Э, которая предназначена для автоматического измерения магнитных характеристик кольцевых образцов магнитно-мягких материалов. Внешний вид установки представлен на рисунке 22.



Рис. 22 – Внешний вид магнитоизмерительной установки МК-3Э

Установка предназначена для эксплуатации в помещениях при температуре окружающего воздуха в диапазоне от  $+10^{\circ}\text{C}$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности до 80% при  $25^{\circ}\text{C}$ . Измеряемые характеристики кольцевых образцов:

- магнитная петля гистерезиса  $B(H)$  по точкам, Тл, А/м;
- основная кривая намагничивания  $B(H)$  по точкам, Тл, А/м;
- остаточная индукция  $B_r$ , Тл;
- коэрцитивная сила по индукции  $H_{cb}$ , А/м;
- максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m$ ;
- магнитная проницаемость  $\mu_e$  в заданном поле;
- начальная магнитная проницаемость  $\mu_n$ ;
- индукция в заданном поле  $B_n$ , Тл.

Принцип работы установки заключается в перемагничивании образца по петле гистерезиса и намагничивании по основной кривой намагничивания в постоянном поле по задаваемому режиму, измерении магнитной индукции и напряженности поля в точках петли гистерезиса и кривой намагничивания посредством коммутации намагничивающего поля и вычисления магнитных характеристик измеряемого образца.

Индукционный метод заключается в измерении электродвижущей силы (ЭДС) индукции, которая возбуждается во вторичной обмотке, намотанной на исследуемый образец, намагничиваемый полем, создаваемым пропусканием переменного тока через

первичную обмотку. Индукционный метод позволяет определять основную кривую по намагниченности и по индукции, петлю магнитного гистерезиса и различные виды магнитной проницаемости. Данный метод может использоваться и для измерения намагниченности в сильных импульсных магнитных полях, а также магнитной восприимчивости диа- и парамагнетиков в радиочастотном диапазоне.

## **Выводы по главе 2**

1. Получены оптимизированные химические составы поликристаллических феррошпинелей Mn-Zn-, Ni-Zn- и MgMnZn-составов.
2. Изготовлено 8 партий сырых образцов с повышенным содержанием каждого из катионов и по 8 партий с пониженным содержанием каждого катиона относительно базового состава.
3. Использован ускоритель ИЛУ-6 для проведения радиационно-термического спекания (РТС) образцов ферритовой керамики.
4. Разработана и изготовлена специальная ячейка для проведения РТС.
5. Реализована модифицированная методика измерения температуры контрольных образцов.
6. Осуществлено регулирование газовой среды в процессе РТС ферритовой керамики.
7. Представлено описание оборудования сканирующего электронного микроскопа для определения элементарный состав образцов после РТС методом рентгеноспектрального микроанализа.
8. Представлено описание оборудования для рентгенофазового и рентгеноструктурного, мёссбауэровского исследования образцов, и измерения магнитных характеристик образцов.
9. Проведенные эксперименты позволили разработать радиационно-термический способ получения магнитомягких ферритов типа  $Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{0,127}Fe_2O_4$ ,  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{0,038}Fe_2O_4$ ,  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$ ,  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  с повышенными эксплуатационными характеристиками.
10. Получена партия спеченных образцов.

# ГЛАВА 3

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

### 3.1 Элементный состав образцов, полученных методом РТС

Состав ферритовой керамики определяется не только заложенной шихтой, но и технологическими параметрами получения, величиной навески, режимами ферритизации порошков, технологической схемой получения конечного феррита (полная или короткая технологическая схема) и т.п.

При проведении анализа отбирались по 5 образцов каждого состава, полученных по отработанной технологической схеме.

Для предотвращения интенсивного накопления образцами заряда во время анализа на их поверхности напыляли тонкую пленку золота толщиной  $\sim 500\text{\AA}$ .

Поскольку указанный прибор не позволяет определять количество кислорода, предполагалось, что в полученных образцах содержится стехиометрическая концентрация кислорода.

В таблицах 6 – 13 представлены результаты проведенного анализа полученных образцов. В табл. 6 – 9 представлены результаты элементного анализа образцов, полученных из ферритизированной шихты, а в табл. 10 – 13 – результаты элементного анализа образцов, полученных из неферритизированной шихты (из смеси ферритобразующих оксидов). Представленные результаты позволяют сделать заключение, что для нашего случая состав полученных образцов не зависит от технологической схемы получения и определяется заложенной шихтой.

Таблица 6 – Результаты элементного анализа образцов ферритовой керамики модифицированного состава 2000НМ, полученных методом РТС из ферритизированной шихты

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Mn	0,6012	0,6015	0,6010	0,6020	0,6014	0,0005
2	Zn	0,2740	0,2735	0,2732	0,2733	0,2730	0,0005
3	Fe	2,1268	2,1270	2,1273	2,1272	2,1740	0,0001

Итоговая формула:  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{2,127}\text{O}_4$ .

Таблица 7 – Результаты элементного анализа образцов ферритовой керамики модифицированного состава 2500НМС2, полученных методом РТС из ферритизированной шихты

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Mn	0,743	0,7433	0,7435	0,7428	0,7431	0,0005
2	Zn	0,2187	0,219	0,2192	0,2193	0,219	0,0005
3	Fe	2,038	2,0384	2,0382	2,0385	2,038	0,0001

Итоговая формула:  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{2,038}O_4$ .

Таблица 8 – Результаты элементного анализа образцов ферритовой керамики модифицированного состава 2000НН, полученных методом РТС из ферритизированной шихты

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Ni	0,292	0,293	0,290	0,294	0,290	0,0005
2	Zn	0,631	0,630	0,632	0,630	0,633	0,0005
3	Fe	2,08	2,081	2,083	2,08	2,08	0,0001

Итоговая формула:  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$ .

Таблица 9 – Результаты элементного анализа образцов Mg-Zn-ферритовой керамики с уровнем свойств Ni-Zn-феррита 600НН, полученных методом РТС из ферритизированной шихты

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Mg	0,4040	0,4042	0,4043	0,4045	0,4040	0,0005
2	Mn	0,1480	0,1482	0,1481	0,1483	0,1480	0,0005
3	Zn	0,4480	0,4481	0,4483	0,4480	0,4480	0,0005
4	Fe	2,0000	2,0000	2,0002	2,0003	2,0001	0,0001

Итоговая формула:  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$ .



Таблица 10 – Результаты элементного анализа образцов ферритовой керамики модифицированного состава 2000НМ, полученных методом РТС из неферритизированной шихты (из смеси исходных ферритобразующих оксидов)

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Mn	0,6013	0,6012	0,6011	0,6010	0,6010	0,0005
2	Zn	0,2731	0,2735	0,2732	0,2730	0,2730	0,0005
3	Fe	2,1267	2,1270	2,1273	2,1274	2,1270	0,0001

Итоговая формула:  $Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{2,127}O_4$ .

Таблица 11 – Результаты элементного анализа образцов ферритовой керамики модифицированного состава 2500НМС2, полученных методом РТС из неферритизированной шихты (из смеси исходных ферритобразующих оксидов)

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Mn	0,7431	0,7430	0,7432	0,7426	0,7430	0,0005
2	Zn	0,2188	0,2191	0,2192	0,2192	0,2190	0,0005
3	Fe	2,0382	2,0381	2,0382	2,0380	2,0380	0,0001

Итоговая формула:  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{2,038}O_4$ .

Таблица 12 – Результаты элементного анализа образцов ферритовой керамики модифицированного состава 2000НН, полученных методом РТС из неферритизированной шихты (из смеси исходных ферритобразующих оксидов)

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Ni	0,291	0,292	0,290	0,290	0,293	0,0005
2	Zn	0,630	0,632	0,632	0,631	0,633	0,0005
3	Fe	2,081	2,080	2,083	2,082	2,080	0,0001

Итоговая формула:  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$ .

Таблица 13 – Результаты элементного анализа образцов Mg-Zn-ферритовой керамики с уровнем свойств Ni-Zn-феррита 600НН, полученных методом РТС из неферритизированной шихты (из смеси исходных ферритобразующих оксидов)

№ п/п	Элемент	Концентрация С, форм. ед.					Ошибка Δ, форм. ед.
		Номер образца					
		1	2	3	4	5	
1	Mg	0,40390	0,4041	0,4043	0,4042	0,4040	0,0005
2	Mn	0,1481	0,1482	0,1482	0,1480	0,1480	0,0005
3	Zn	0,4482	0,4481	0,4480	0,4480	0,4483	0,0005
4	Fe	2,0001	2,0000	2,0002	2,0001	2,0000	0,0001

Итоговая формула:  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$ .

### 3.2 Особенности фазового состава и структурных параметров образцов, полученных методом РТС

На рис. 23 приведена характерная рентгеновская дифрактограмма сырой заготовки феррита 2500НМС2, на рис. 24 - характерная рентгеновская дифрактограмма феррита 2500НМС2, изготовленного методом РТС.

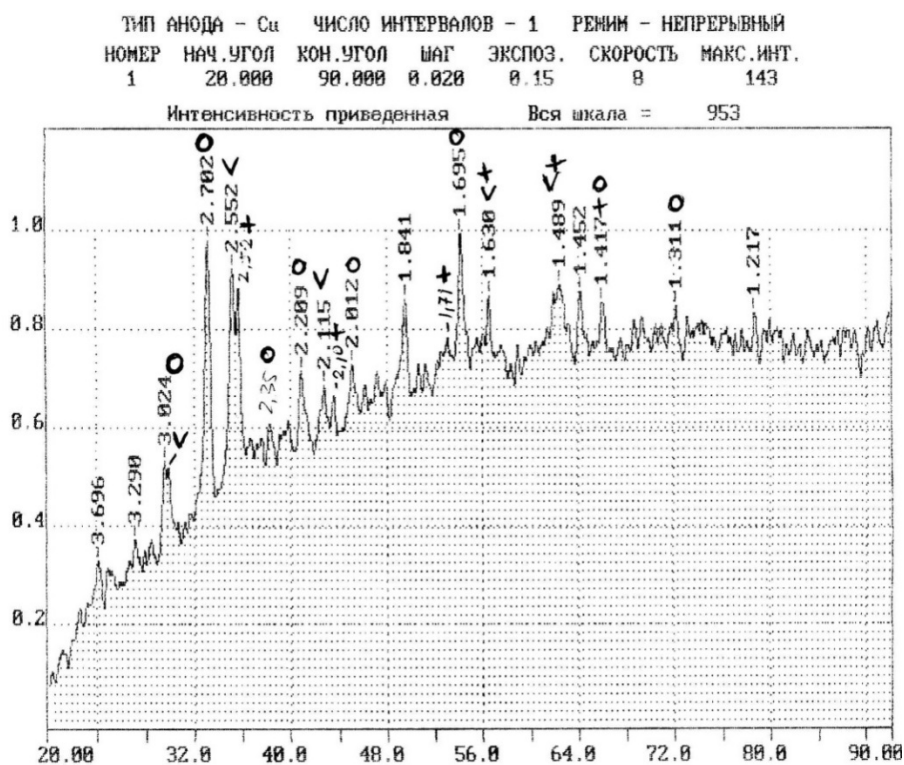


Рис. 23 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца сырой заготовки феррита 2500НМС2: V – фаза  $(MnZnFe)[FeMn]_2O_4$ ; ○ – фаза  $MnFe_2O_4$ ; + – фаза  $ZnFe_2O_4$

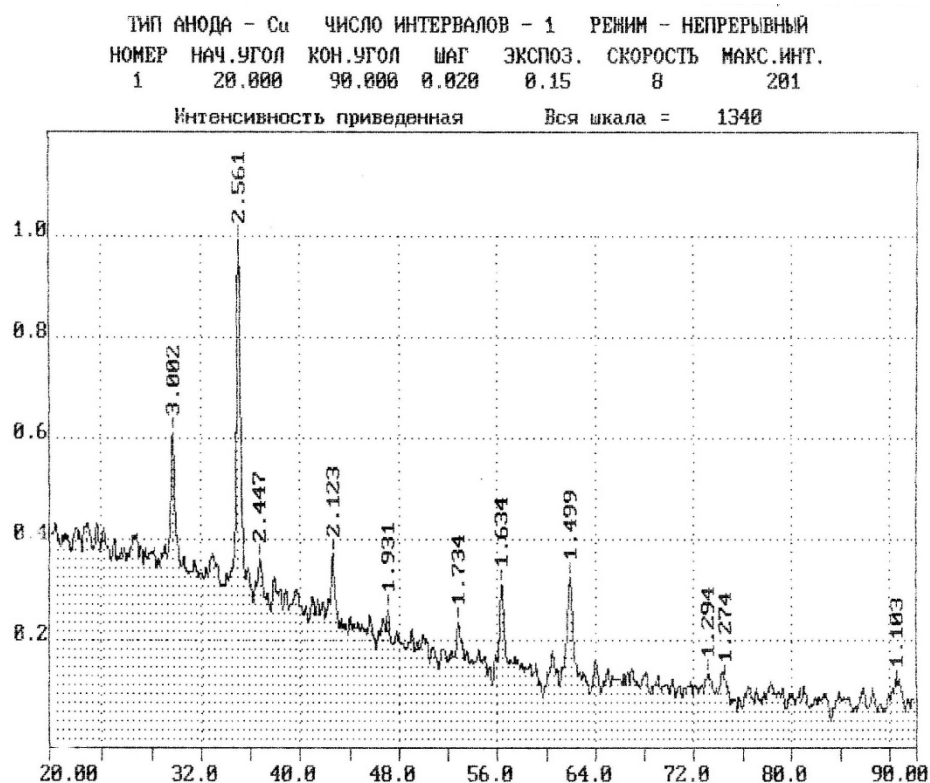


Рис. 24 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2500HMC2, полученного методом радиационно-термического спекания при температуре 1300°C фаза  $(\text{MnZnFe})[\text{FeMn}]_2\text{O}_4$

Как видно из рисунка 23, в сырой заготовке наблюдаются 3 шпинельные фазы  $((\text{MnZnFe})[\text{FeMn}]_2\text{O}_4, \text{MnFe}_2\text{O}_4, \text{ZnFe}_2\text{O}_4)$ . Это можно объяснить разложением фазы феррита после синтеза во вращающейся трубе в ходе охлаждения в воздушной среде в интервале 800 – 600°C. В ходе радиационно-термического спекания происходят фазовые превращения, в результате которых формируется шпинельная фаза MnZn-феррита, а исходные 3 фазы исчезают (рис. 23 и 24). С целью предотвращения распада образовавшейся фазы MnZn-феррита после радиационно-термического спекания, охлаждение в интервале 800 – 600°C проводили в инертной среде азота [97].

На рис. 25 приведена характерная рентгеновская дифрактограмма сырой заготовки феррита марки 2000НН состава  $\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$  из ферритизованной смеси исходных ферритообразующих оксидов (по полной технологической схеме), на рис. 26 - характерная рентгеновская дифрактограмма этой заготовки, после спекания методом РТС. Для сравнения на рис. 27 приведены рентгеновские дифрактограммы заготовки феррита того же состава после спекания методом РТС, изготовленной из смеси исходных оксидов (короткая технологическая схема) [98].

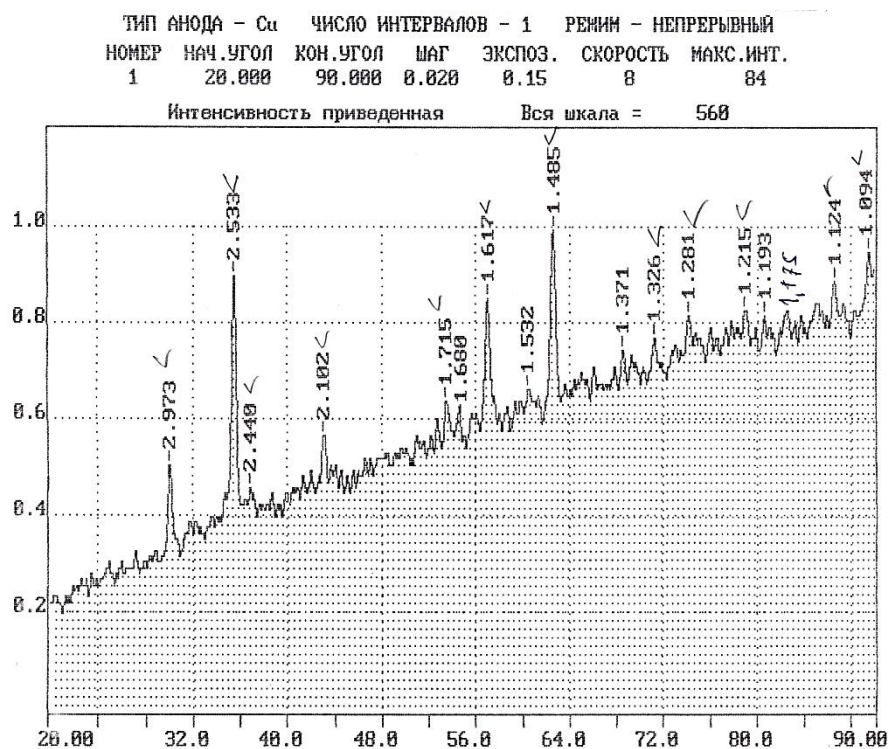


Рис. 25 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца сырой заготовки феррита марки 2000НН из ферритизованной смеси ферритобразующих оксидов (по полной технологической схеме)

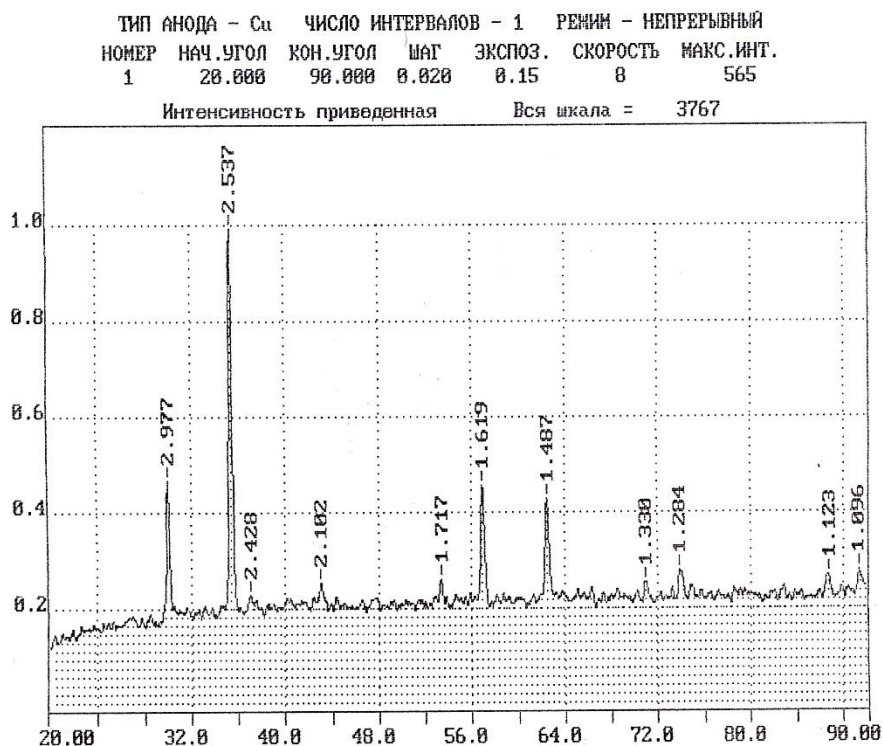


Рис. 26 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2000НН, полученного методом радиационно-термического спекания при температуре 1200°C (по полной технологической схеме)

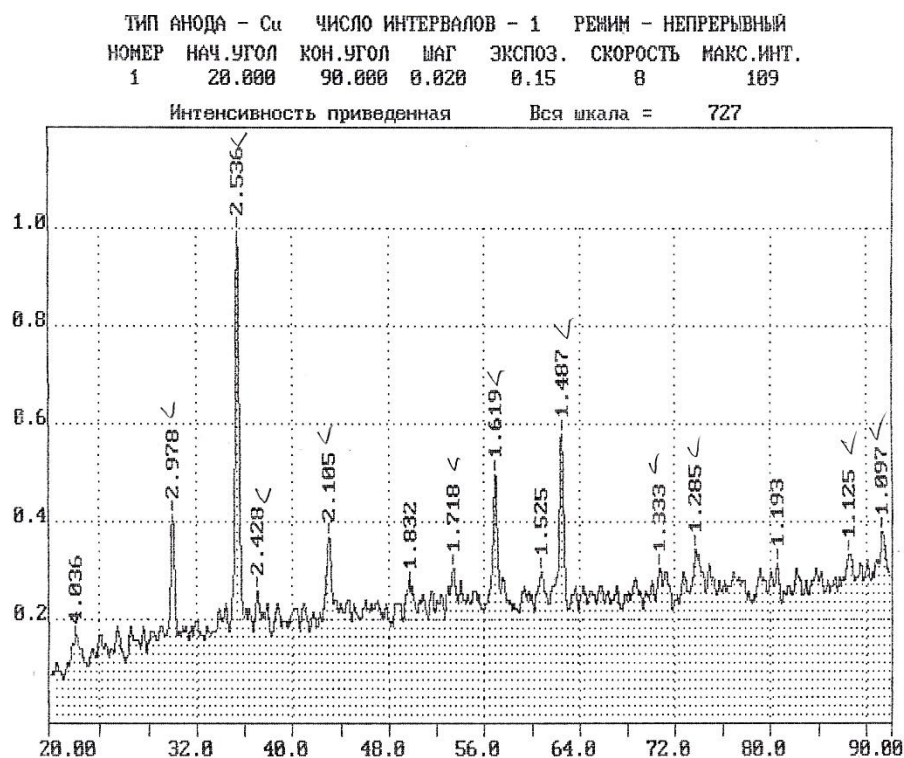


Рис.27 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2000НН, полученного методом радиационно-термического спекания при температуре 1200°С  
(по короткой технологической схеме)

Как видно из данных рисунков 25 – 27, во всех трех случаях имеется исключительно фаза шпинели  $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Основные пики на дифрактограмме образца, полученного по полной технологической схеме, полностью совпадают с пиками на дифрактограмме образца, полученного по короткой технологической схеме. Разница только в том, что при получении NiZn-феррита методом РТС с использованием полной технологической схемы получения шихты дифрактограмма имеет более качественный вид (рисунок 27), что говорит о лучшем качестве образца.

Это можно объяснить торможением процессов твердофазной реакции вследствие окружения частиц оксидов прослойкой молекул связующего вещества, которая разлагается в интервале 400 – 600°С при РТ-спекании по короткой технологической схеме.

На рисунке 28 – 32 представлены рентгеновские дифрактограммы спеченных методом РТС образцов ферритов, а также сырых заготовок, подготовленных для спекания. Следует отметить, что дифрактограммы некоторых сырых заготовок обладали особенностями. Так, для модифицированных составов ферритов  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{2,127}\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в некоторых случаях имеет место выпадение фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. рис. 29 и рис. 30). Однако, после проведения процесса РТС фаза оксида железа всегда исчезает и после спекания

получается стехиометрический феррит структуры шпинели заложенного шихтой химического состава [99].

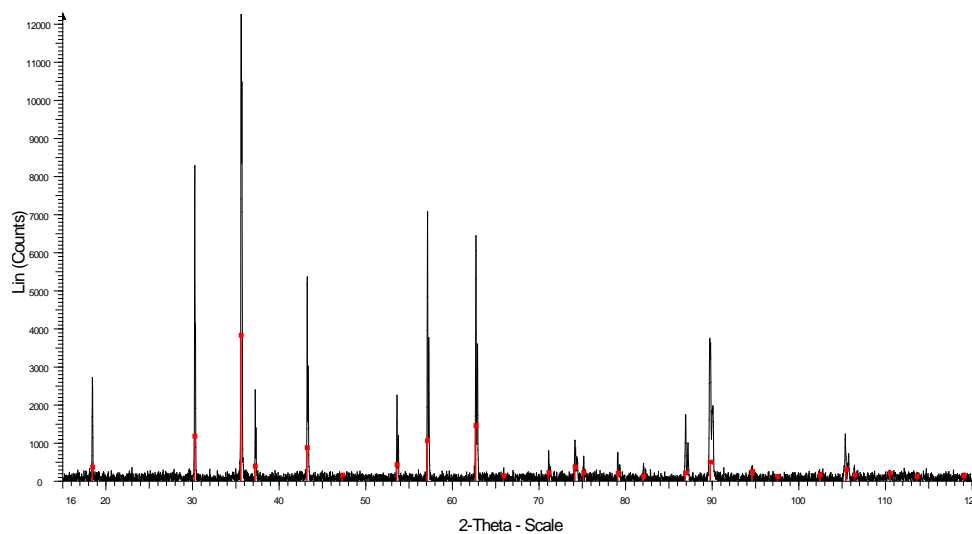


Рис. 28 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита модифицированного состава 2000НН ( $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$ ) после РТ-спекания (полная технологическая схема)  
чистая фаза шпинели

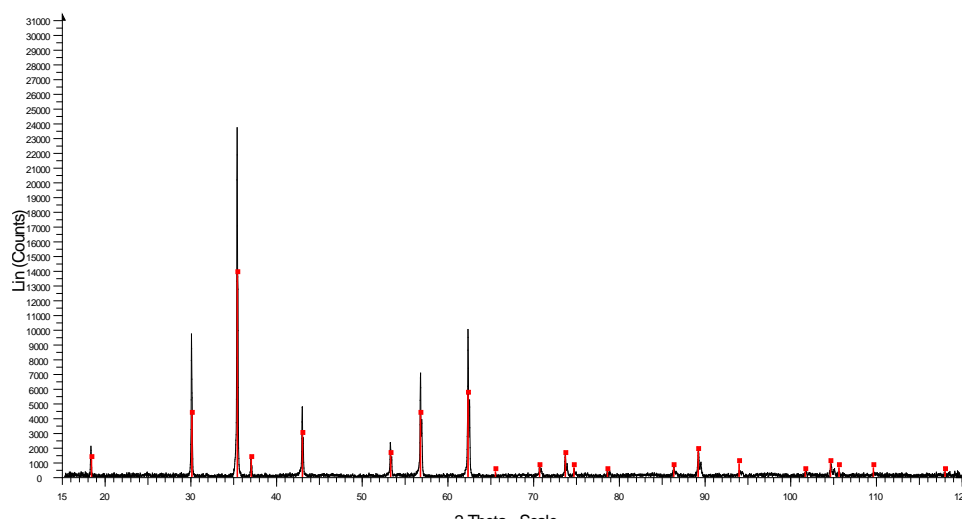


Рис. 29 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  после РТ-спекания (короткая технологическая схема)  
чистая фаза шпинели

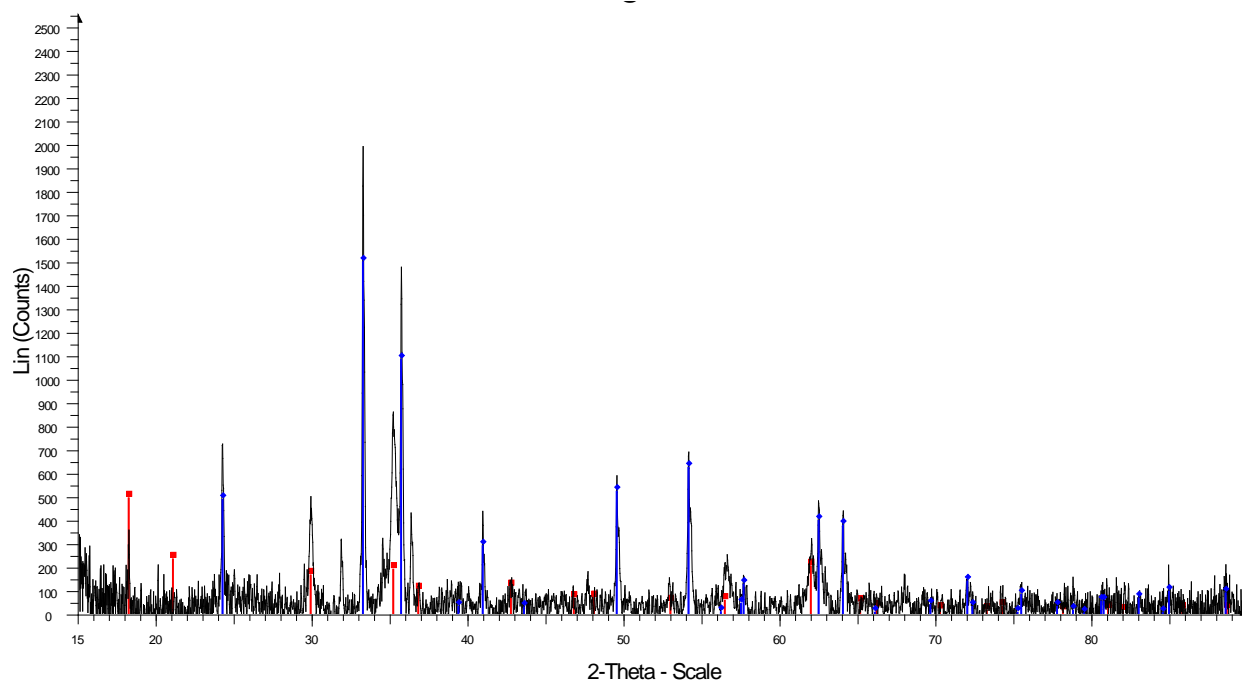


Рис. 30 – Рентгеновская дифрактограмма образца сырой заготовки феррита модифицированного состава 2000НМ ( $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{2,127}\text{O}_4$ ), полученной из ферритизированной шихты кроме фазы шпинели имеется и фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

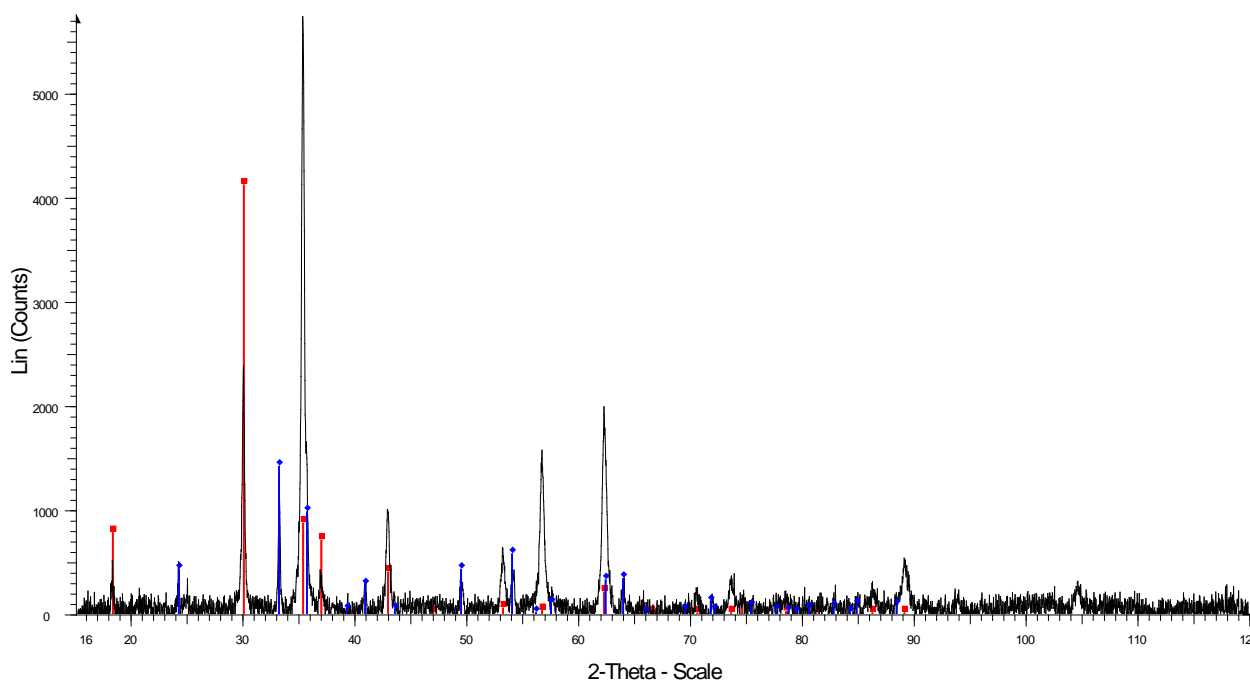


Рис. 31 – Рентгеновская дифрактограмма образца сырой заготовки феррита  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  кроме фазы шпинели имеется и фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

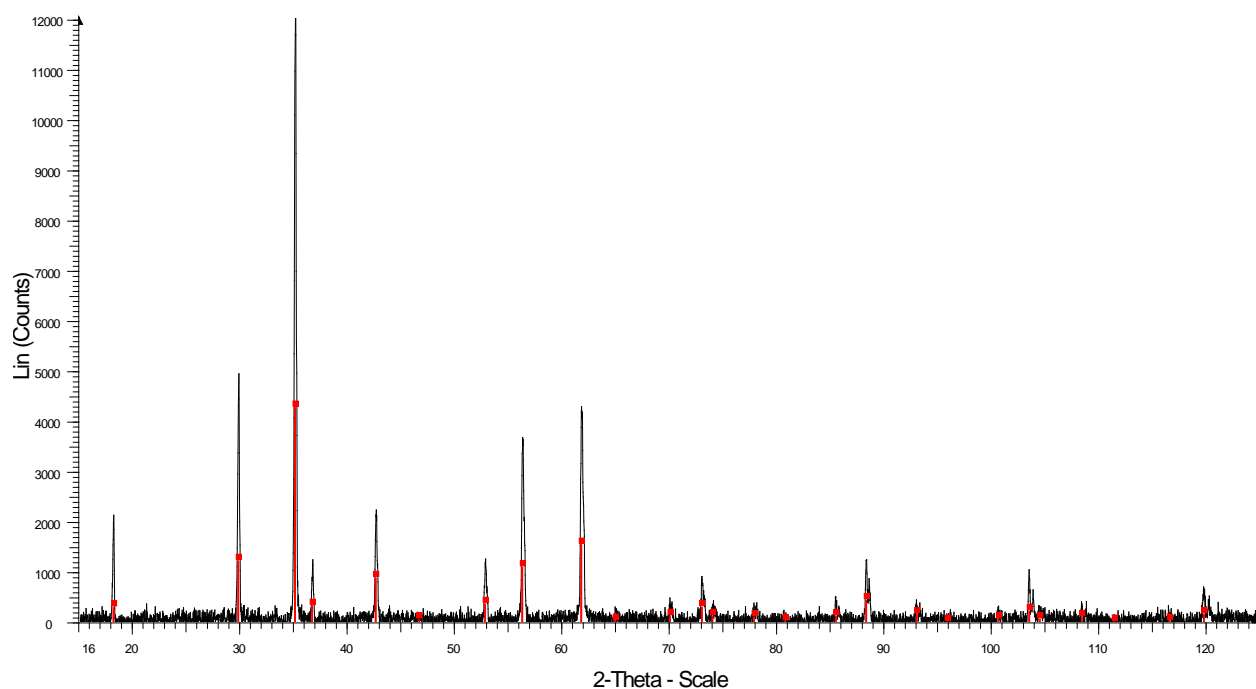


Рис. 32 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита модифицированного состава 2500HMC2 ( $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{2,038}\text{O}_4$ ) после РТ-спекания (полная технологическая схема) чистая фаза шпинели

В таблице 14 представлены рассчитанные по рентгеновским дифрактограммам структурные параметры полученных методом РТС образцов ферритовой керамики всех четырех составов.

Таблица 14 – Структурные параметры образцов магнитомягкой ферритовой керамики, полученной методом радиационно-термического спекания

№ п/п	№ образца	Химический состав	Параметр решетки, Å°	Средний размер кристаллитов, Å°	Примечание
1	3-1	$\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$	8,383	549,7	Полная технологическая схема
2	8	$\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{2,038}\text{O}_4$	8,489	476,0	Полная технологическая схема
3	2	$\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{2,127}\text{O}_4$	8,479	482,0	Полная технологическая схема
4	5	$\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,160}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,420	471,0	Полная технологическая схема



### 3.3 Микроструктура и фрактографический анализ образцов, полученных методом РТС

Известно, что большинство электромагнитных параметров ферритов (магнитная проницаемость, индукция, коэрцитивная сила, потери на гистерезис и вихревые токи и т.д.) являются структурно-чувствительными, т.е. зависят от структуры спеченного изделия [100, 101]. Структура спеченного изделия как дисперсной системы определяется размерами и количеством пор, неметаллических включений, размерами и формой зерен [102]. Она образуется в процессе спекания и во многом определяется качеством и структурой сырых заготовок, полученных формованием [103].

С точки зрения основных требований к микроструктуре ферритов, Глобю своей теорией размеров доменных стенок экспериментально доказал, что процессы смещения доменных стенок в ферритах являются определяющими в природе начальной магнитной проницаемости. Основой для формирования модели послужило фундаментальное положение Глобю о том, что «параметры, определяющие движение доменных стенок, зависят от размеров этих стенок». Размеры же последних можно связать с размером зерна, если оно не содержит дефектов: пор, включений, дислокаций и т.п. Модель Глобю предполагает, что каждое зерно содержит одну 180-градусную доменную стенку, закрепленную по периметру зерна. Под действием поля доменная стенка, прогибаясь, остается закрепленной по периметру зерна (обратимое смещение), либо сдвигается, сначала увеличиваясь, а потом уменьшаясь в своих размерах (необратимое смещение). Из имеющихся литературных данных, свидетельствующих о связи процессов намагничивания с микроструктурой ферритов, вытекают следующие основные положения:

1. Магнитная проницаемость ферритов заметно падает с увеличением их пористости;
2. Пористость вызывает более сильное падение магнитной проницаемости в ферритах с мелкозернистой структурой;
3. Магнитная проницаемость растет с увеличением среднего размер зерна  $D_{\text{ср}}$  (при  $D_{\text{ср}} \approx 15$  мкм,  $\mu_n = 2000$  Гс/Э, а при  $D_{\text{ср}} \approx 80$  мкм  $\mu_n = 10\,000$  Гс/Э); при данном  $D_{\text{ср}}$  магнитная проницаемость меньше для более пористых ферритов. Разница в значении  $\mu_n$  при пористости ферритов в 2 % сохраняется одинаковой для широкого спектра размеров зерен (0,5 – 1000 мкм);
4. Коэрцитивная сила ферритов практически не зависит от межзеренной пористости, однако существенно зависит от размера зерна ( $H_c \sim 1/D$ ). На кажущуюся плотность ферритов влияет только межзеренная пористость. Внутризеренная пористость (препятствующая

движению доменных стенок) практически не влияет на кажущуюся плотность, так как объем пор в зерне обычно незначителен по сравнению с объемом самого зерна;

Остаточная индукция ферритов существенно зависит от их пористости, но не зависит от размера зерен [104].

На рис. 33 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 2000НМ, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1000°C [105].

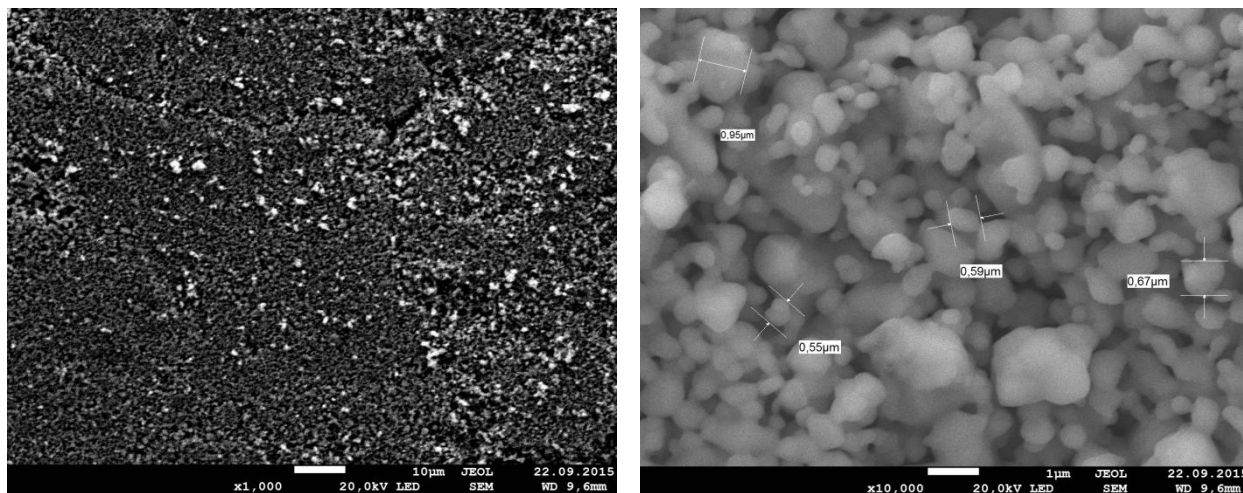


Рис. 33 – Изображение СЭМ поверхности образца Mn-Zn-феррита 2000НМ, полученного методом РТС при температуре спекания 1000°C

На рис. 34 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 2000НМ, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1300°C.

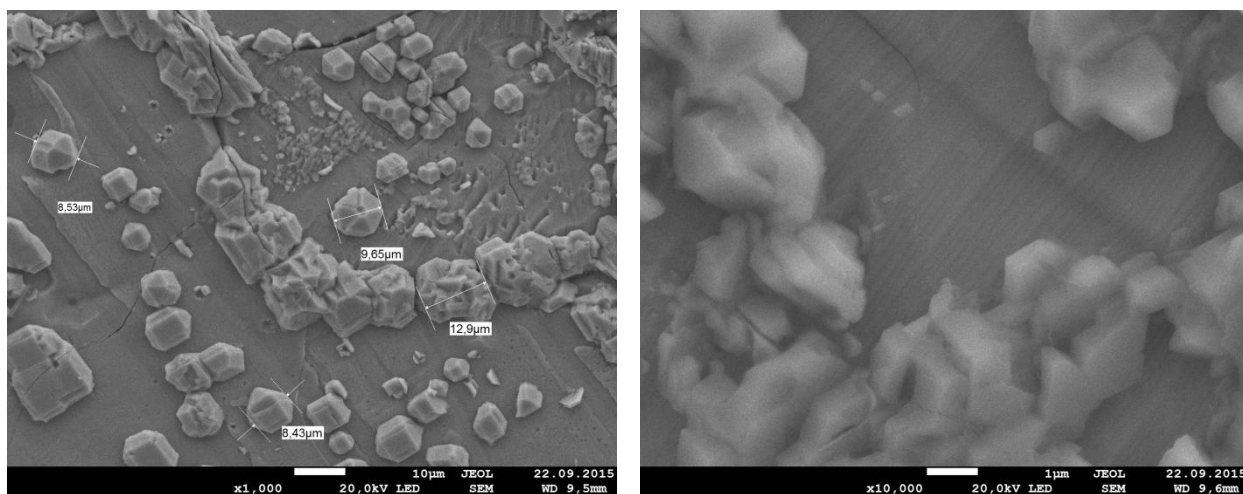


Рис. 34 – Изображение СЭМ поверхности образца Mn-Zn-феррита 2000НМ, полученного методом РТС при температуре спекания 1300°C

На рис. 35 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 2000НН, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1000°C.

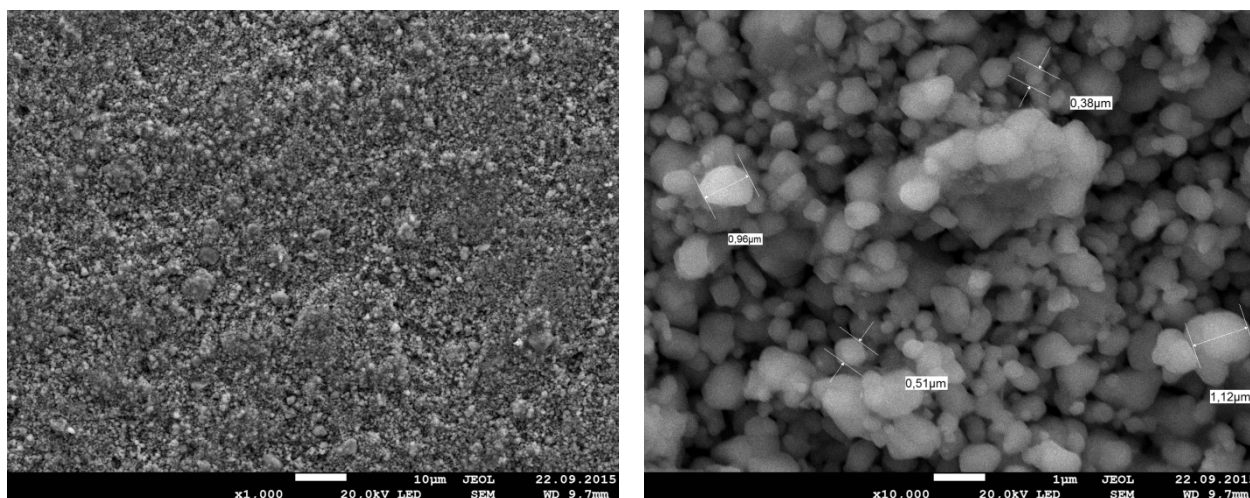


Рис. 35 – Изображение СЭМ поверхности образца Ni-Zn-феррита 2000 НН, полученного методом РТС при температуре 1000°C

На рис. 36 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 2000НН, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1200°C.

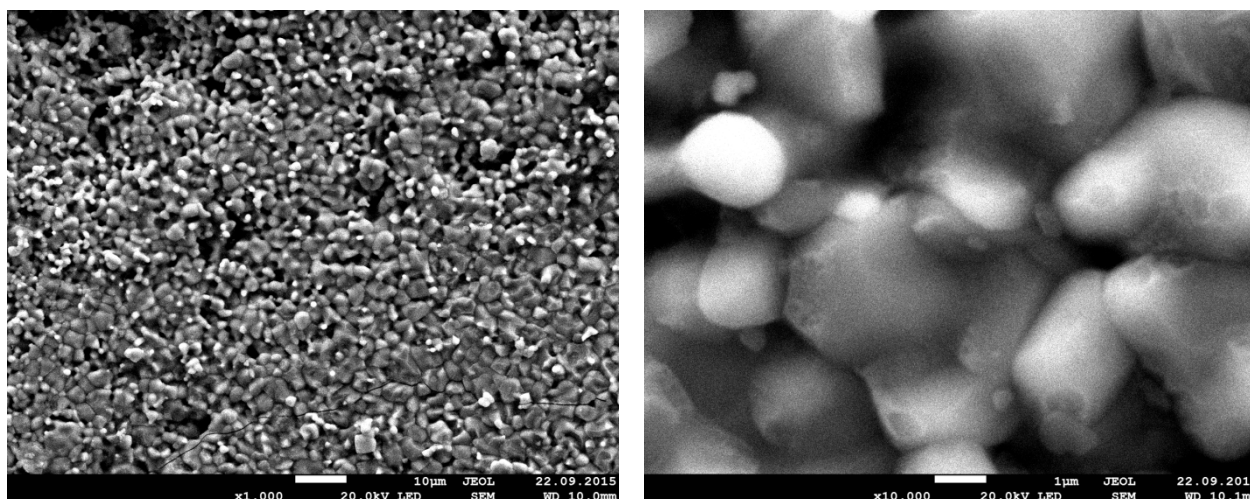


Рис. 36 – Изображение СЭМ поверхности образца Ni-Zn-феррита 2000 НН, полученного методом РТС при температуре спекания 1200°C

На рис. 37 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 600НН, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1000°C.

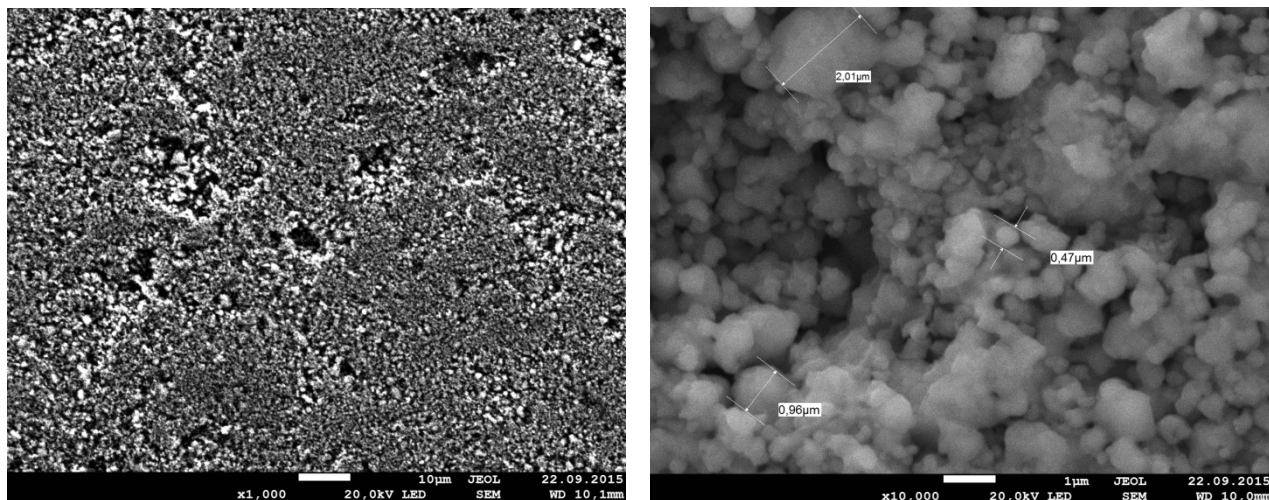


Рис. 37 – Изображение СЭМ поверхности образца Mg-Zn-феррита 600 НН, полученного методом РТС при температуре спекания 1000°C

На рис. 38 показано типичное изображение сканирующей электронной микроскопии ферритового образца марки 600НН, спеченного радиационно-термическим методом в течение 1 часа при температурном режиме 1400°C.

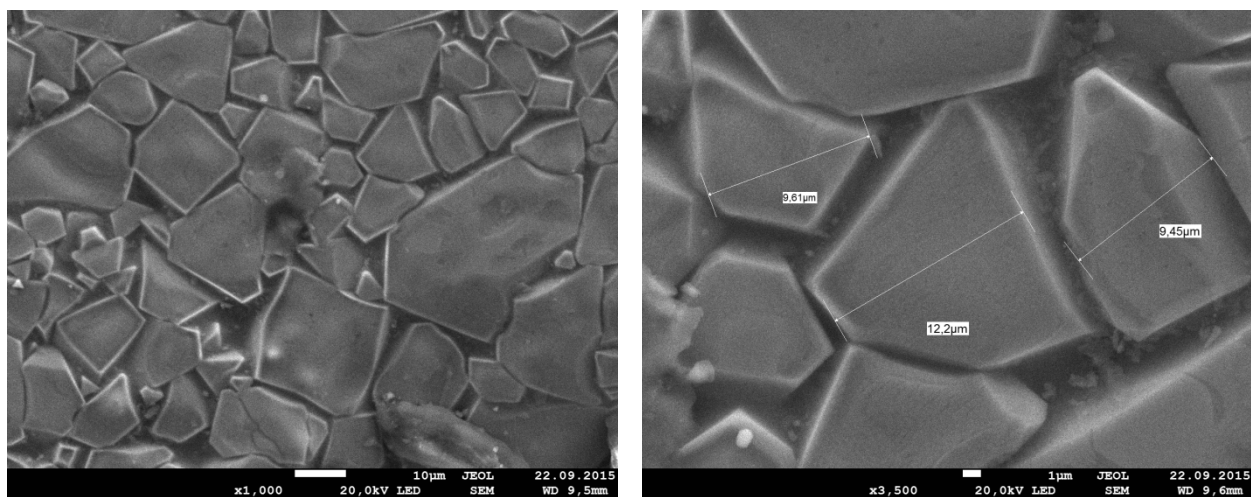


Рис. 38 – Изображение СЭМ поверхности образца Mg-Zn-феррита 600 НН, полученного методом РТС при температуре спекания 1400°C

Спекание – это процесс уплотнения и упрочнения пористых заготовок под влиянием температуры, сопровождающийся увеличением плотности и усадки, уменьшением

пористости, изменением механических характеристик материала. Условно процесс спекания можно разделить на три стадии:

1. Начальная стадия. На этой стадии происходит значительная усадка образца и одновременное увеличение площади контакта между частицами. Происходит процесс цилиндризации пор.

2. Промежуточная стадия. Характеризуется спеканием частиц в местах контактов, созданных на начальной стадии. Уменьшается диаметр пор и снижается газопроницаемость заготовок. Происходит распад пространственной сетки пор на изолированные поры.

3. Конечная стадия. Характеризуется способностью пор и границ зерен, состыкованных с ними, к миграции. Движущей силой миграции границ зерен и пор является зернограничное натяжение на искривленной границе зерен, т.е. силы Лапласа. Движение границ зерен вызывает рекристаллизацию зерен, т.е. одни зерна вырастают за счет ближайших соседей. Рекристаллизация тормозит процессы спекания, а потому является нежелательной в производстве изделий из высокоплотной керамики [106].

Электронно-микроскопический анализ позволил исследовать микроструктуру, а также количественную характеристику размеров частиц порошка. На рисунках 32, 34, 36 представлены микроструктуры образцов разных марок, радиационно-термически спеченных при температуре 1000°C. Данные образцы имеют мелкозернистую поликристаллическую структуру со средним размером зерна 0,5 – 2 мкм. По данным изображениям можно судить о начальной стадии спекания.

При радиационно-термическом спекании образцов 2000НМ, 2000НН, 600НН при температурах 1200°C, 1300°C, 1400°C соответственно, наблюдается увеличение размеров зерна в несколько раз 5 – 20 мкм, что следует объяснить процессами рекристаллизации. По данным изображением можно судить о конечной стадии спекания. Но несмотря на увеличение среднего размер зерна, сохраняется межзеренная пористость, что влияет на магнитную проницаемость и остаточную индукцию ферритов.

Параметры микроструктуры определяют форму петли гистерезиса. В частности, ферриты с относительно мелким зерном имеют, как правило, «косележащую» петлю гистерезиса, а более крупнозернистые – обычную S-образную, что определяет области их использования: первые, имеющие малую остаточную индукцию, применяют в качестве сердечников катушек фильтрующих контуров связи, вторые – с большей величиной остаточной индукции и меньшими потерями на гистерезис – в силовых трансформаторах с рабочей частотой до 25 кГц. Далее в пункте диссертации 3.5 будет наглядно представлена эта зависимость.

### 3.4 Магнитная микроструктура образцов, полученных методом РТС

Методом мессбауэровской спектроскопии были исследованы образцы полученных методом РТС ферритов следующих составов:

$Mn_{0,743} Zn_{0,219} Fe_{2,038} O_4$  (модифицированный состав феррита 2500НМС2)

$Ni_{0,29} Zn_{0,63} Fe_{2,08} O_4$  (модифицированный состав феррита 2000НН)

$Mg_{0,404} Mn_{0,148} Zn_{0,448} Fe_2O_4$  (MgZn-феррит с уровнем свойств NiZn-феррита 600НН)

Измерения проводились по классической методике на мессбауэровском спектрометре Ms 1104 Em, обработка спектров выполнялась с помощью программы «Univem Ms». Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha$ -Fe. На рисунке 39 приведены измеренные спектры образцов, а в таблице 15 их мессбауэровские параметры (изомерный сдвиг  $\delta$ , квадрупольное расщепление  $\Delta$ , магнитное поле на ядрах  $Fe^{57}$ , площадь секстетов S, ширина резонансной линии  $\Gamma$ ).

Таблица 15 – Мессбауэровские параметры ферритов состава MnZn, NiZn, MgMnZn

Образец	Компоненты спектра	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кЭ	S, %	$\Gamma$ , мм/с
MnZn-феррит	C1( $Fe^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0,28	-0,07	464	9,2	0,43
	C2 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,42	0,03	414	32,4	0,74
	C3 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,41	-0,02	379	30,8	0,73
	C4 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,39	0,01	334	24,7	0,62
	C5 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,37	-0,06	156	2,9	0,48
NiZn-феррит	C1( $Fe^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0,28	0,05	342	9,7	0,77
	C2 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,34	0,01	301	15,8	0,77
	C3 ( $Fe^3$ ) <sub>VI</sub>	0,34	0,00	253	12,7	0,77
	C4 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,36	0,00	201	14,3	0,77
	C5 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,38	-0,15	154	7,5	0,77
	Д1( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,33	1,09	0	25,4	0,87
MgMnZn-феррит	C1( $Fe^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0,21	0,24	357	10,6	0,75
	C2 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,20	0,25	321	16,3	0,75
	C3 ( $Fe^3$ ) <sub>VI</sub>	0,40	-0,02	272	17,6	0,75
	C4 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,45	0,10	196	23,4	0,75
	C5 ( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,47	-0,17	138	11,0	0,75
	Д1( $Fe^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0,36	1,24	0	21,3	0,77

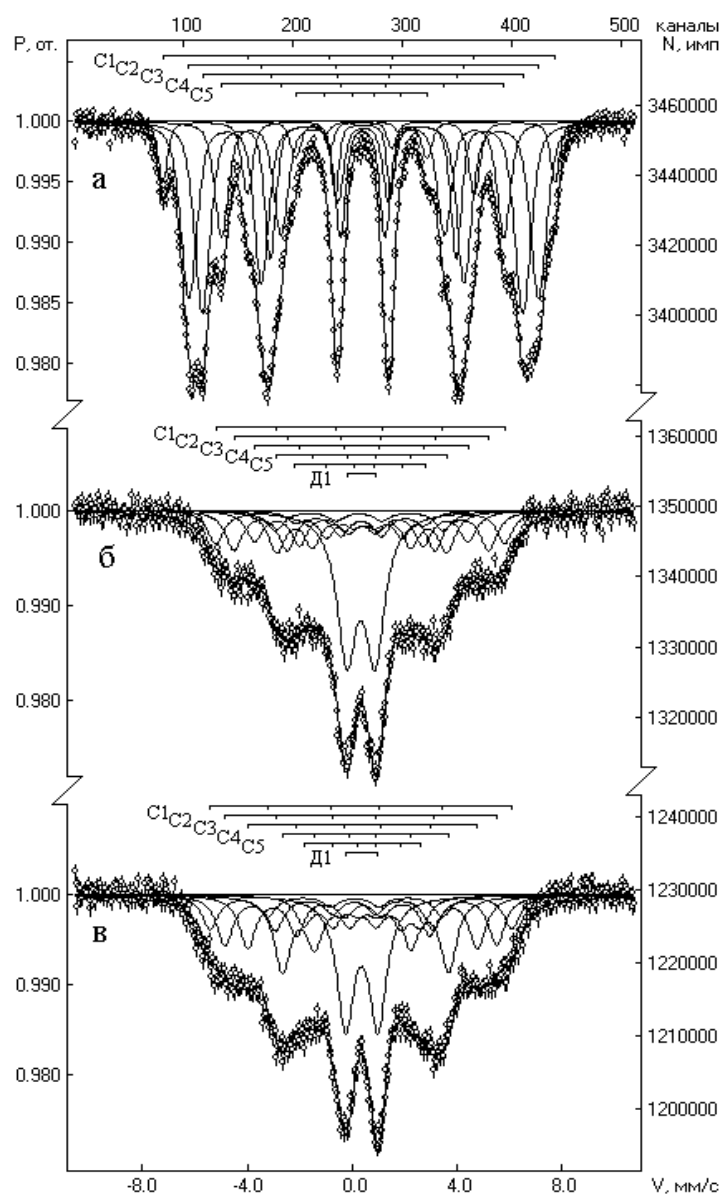
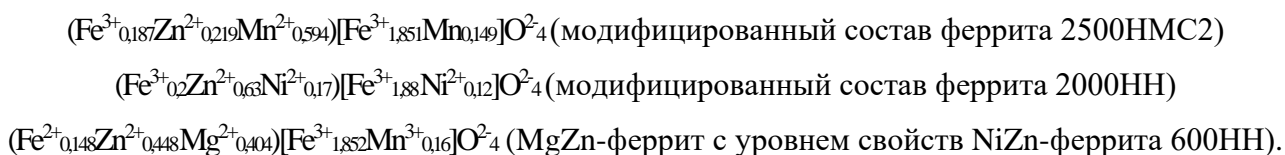


Рис. 39 – Мессбауэровские спектры ферритов-шпинелей: а – MnZn; б – NiZn; в – MgMnZn

Особенностью полученных мессбауэровских спектров является их суперпозиционный характер и различные магнитные поля на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  неэквивалентных ионов железа. Наилучший вариант разложения спектров на составляющие, обеспечивающий  $\min \chi^2$ , был выявлен при выделении в них 5 секстетов и дополнительного дублета в Ni-Zn- и в Mg-Mn-Zn-ферритах. Несколько секстетов в спектре объясняются неэквивалентными положениями ионов железа за счет оборванных связей Fe – O – Fe при вхождении немагнитных ионов Mg и Zn в структуру феррита, причем величина магнитного поля на ядрах железа связана с числом оборванных связей, чем больше оборванных связей, тем меньше величина магнитного поля. Поскольку в Mn-Zn-феррите содержание немагнитного иона Zn минимально среди изученных образцов, то мы наблюдаем мессбауэровский спектр с хорошим разрешением и максимально возможными магнитными полями.

На основании заданного состава ферритов и полученных данных о валентности, координации и распределении железа по структурным позициям по мессбауэровским спектрам было рассчитаны их кристаллохимические формулы, приведенные ниже:



### 3.5 Влияние температуры РТС на форму и параметры петли магнитного гистерезиса ферритов-шпинелей

Конечной целью любой технологии производства ферритов является достижение заданного уровня эксплуатационных свойств. Поэтому контроль за формированием основных электромагнитных параметров – обязательное условие при разработке новых технологических подходов.

С другой стороны, процессы перемагничивания и электропереноса в ферритах тесно связаны с особенностями их микроструктуры [107]. В связи с этим, закономерности изменения электромагнитных характеристик могут быть использованы в качестве источника важной информации о характере протекающих при спекании процессов, поэтому могут помочь в более углубленной интерпретации механизмов радиационно-термического спекания [108, 109].

Наиболее часто для определения качества готовой продукции пользуются параметрами петли магнитного гистерезиса. Петля магнитного гистерезиса – кривая, показывающая зависимость намагниченности (магнитной индукции) от напряженности внешнего поля. Чем больше работы необходимо затратить на перемагничивание образца, тем больше площадь петли магнитного гистерезиса.

В настоящем разделе работы представлены результаты исследования закономерностей формирования параметров петли гистерезиса, а также зависимость основных магнитных характеристик от температуры радиационно-термического спекания. Измерялись следующие параметры ферритов: максимальная магнитная индукция  $B_m$  (намагниченность насыщения), остаточная магнитная индукция  $B_r$  (остаточная намагниченность), коэрцитивная сила  $H_c$ , максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m$ , коэффициент прямоугольности  $\eta$ . Выбор данных параметров связан с наличием хорошо разработанных представлений о взаимосвязи с особенностями микроструктуры, а также с тем, что они относятся к важнейшим эксплуатационным характеристикам ферритов.



Процесс испытания ферромагнитного материала включает подготовку образца, его намагничивание или перемагничивание, измерение величины воздействующего на образец магнитного поля и отклика образца на это воздействие и получение в результате обработки полученных данных необходимых магнитных характеристик.

Для определения магнитных характеристик материала в большинстве случаев необходимо знать магнитную индукцию  $B$  (или намагниченность  $M$ ) испытуемого образца и соответствующую ей напряженность  $H$  намагничивающего поля. По этим величинам можно построить кривую намагничивания и петлю магнитного гистерезиса или вычислить магнитную проницаемость и другие магнитные характеристики. Поэтому задача определения магнитных характеристик сводится к применению тех или иных методов и средств формирования и измерения напряженности намагничивающего поля и измерения магнитной индукции испытуемого образца.

Магнитные исследования проводились на образцах, имеющих форму кольцевого сердечника, с помощью индукционного метода на магнитоизмерительной установке МК-3Э.

Сочетанием процессов смещения доменных границ и вращения векторов намагниченности доменов можно качественно объяснить формирование петли гистерезиса ферромагнетиков, а также основные процессы динамического перемагничивания, т.е. перемагничивания в переменных магнитных полях. Процесс движения доменных границ в реальном магнитном материале является структурно-чувствительным. Все неоднородности химического состава, микроструктуры, возможные включения немагнитных фаз, механические напряжения и т.п. нарушения являются источниками центров торможения доменных границ (ДГ). Наиболее близкие к идеальным условия движения ДГ в структурно-совершенных монокристаллах с кубической структурой, а также в аморфных сплавах. Концентрация и характер тормозящих центров изменяют в широких пределах подвижность ДГ, соответственно, определяя вид кривой намагничивания и петли гистерезиса. Степень несовершенства структуры твердого тела, в основном зависит от уровня технологии.

На рисунке 40 – 42 представлены петли гистерезиса ферритовых образцов, полученных РТС при температурах спекания 1000 – 1400°C.

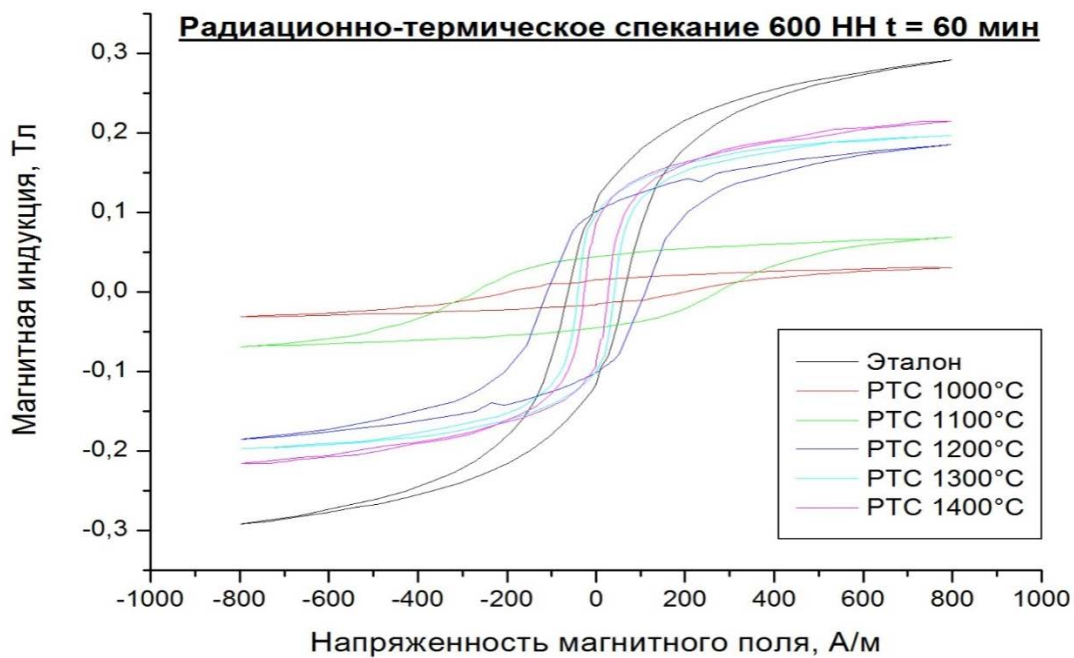
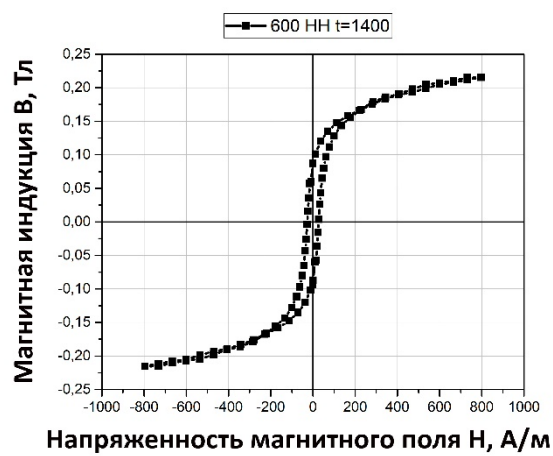
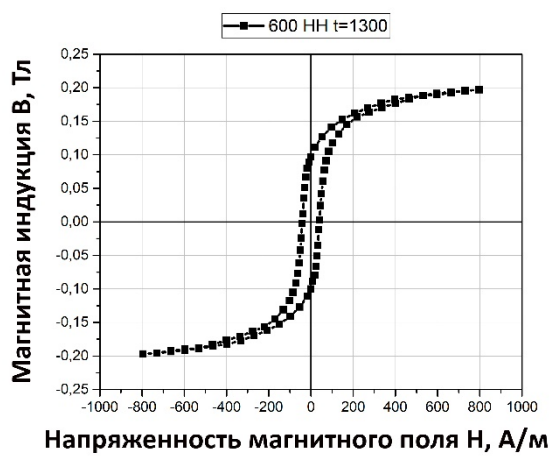
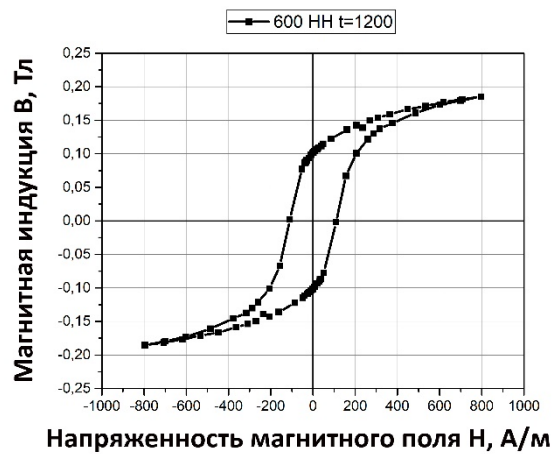
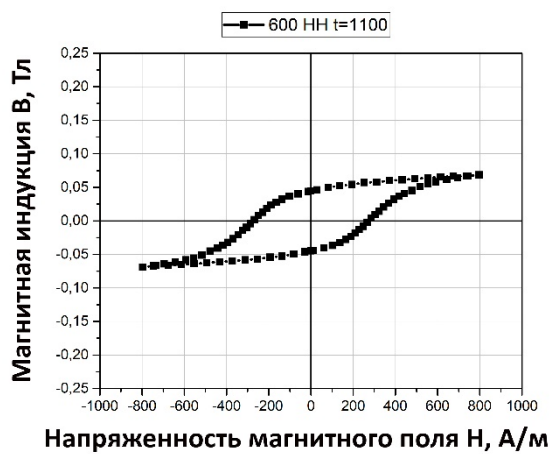


Рис. 40 – Петли гистерезиса образцов марки 600NH, полученных методом РТС при разных температурах спекания

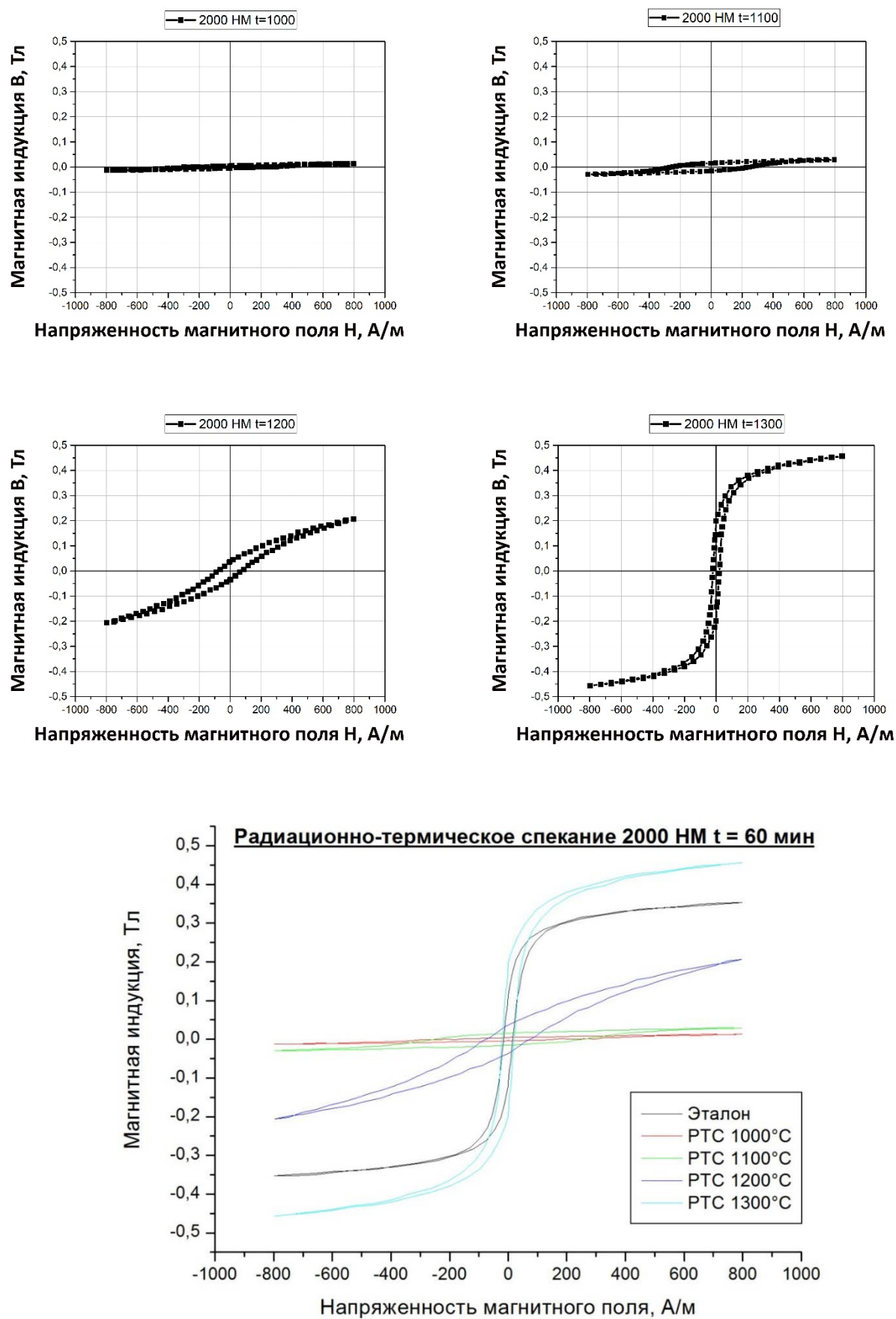


Рис. 41 – Петли гистерезиса образцов марки 2000НМ, полученных методом РТС при разных температурах спекания

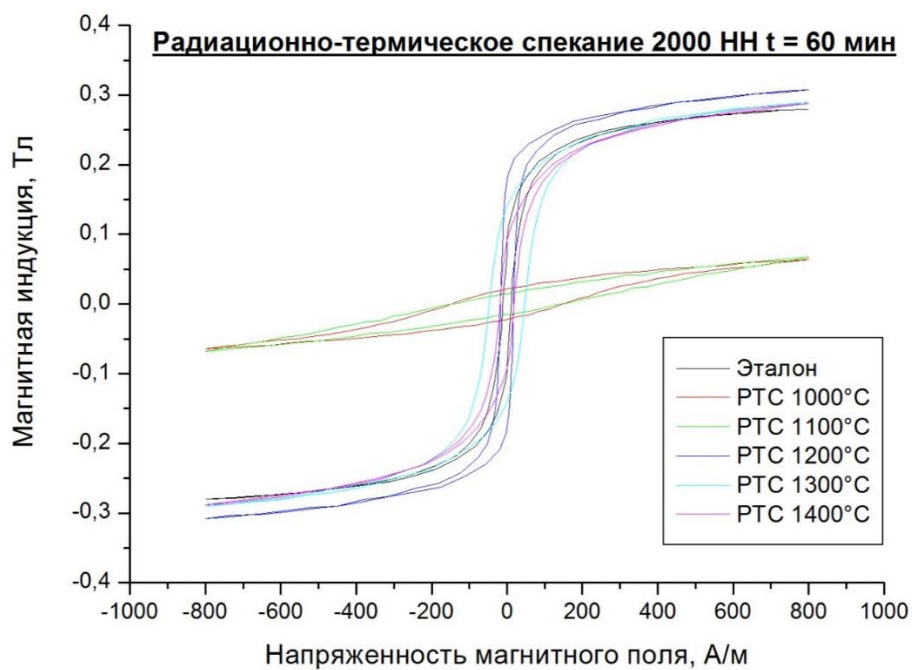
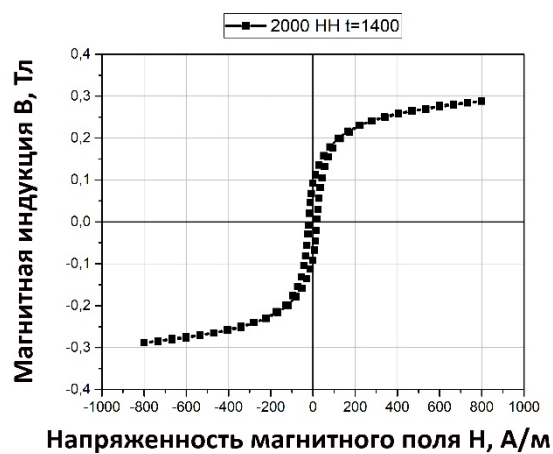
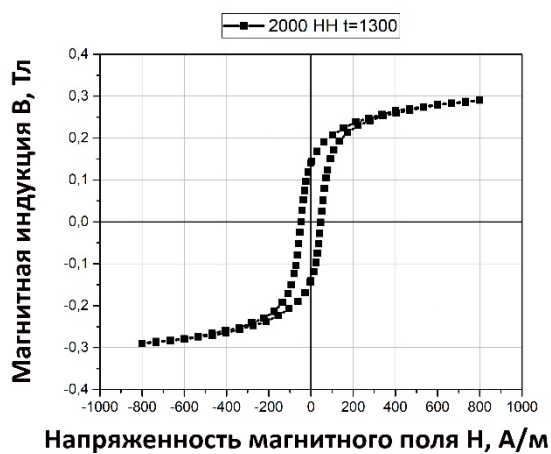
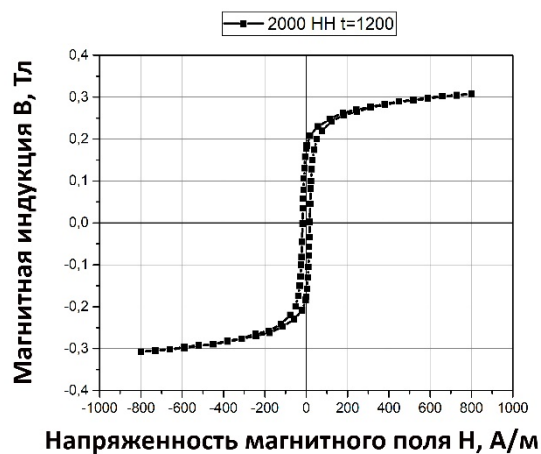
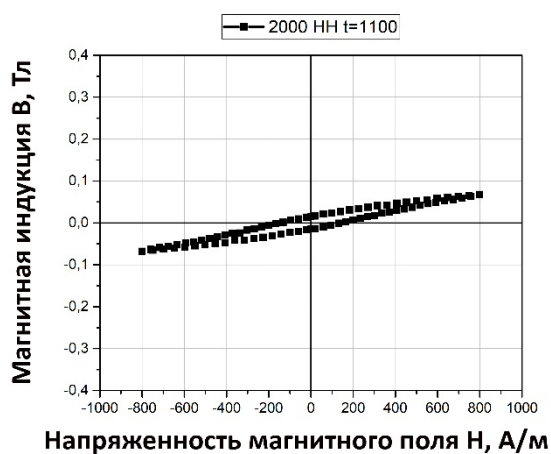


Рис. 42 – Петли гистерезиса образцов марки 2000NH, полученных методом РТС при разных температурах спекания

Из рисунков 40 – 42 видно, что изменение температуры спекания влияет на форму петли – с увеличением температуры петля удлиняется, также меняется ее площадь [110]. Это свидетельствует о том, что при «косележайщей» форме петли процесс спекания прошел не до конца [111]. Наблюдается начальная стадия спекания.

Основными характеристиками петли гистерезиса являются остаточная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , и площадь петли, характеризующая потери на гистерезис за один цикл перемагничивания.

Максимальная магнитная индукция  $B_m$  (намагниченность насыщения) – это максимальная индукция, которую можно получить в данном магнитном материале.

Остаточная магнитная индукция  $B_r$  (остаточная намагниченность) – индукция, которая остается в предварительно намагниченном образце после снятия внешнего магнитного поля.

Коэрцитивная сила  $H_c$  – это размагничивающее поле, которое должно быть приложено к предварительно намагниченному образцу, для того чтобы индукция в нем стала равна нулю.

Максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m$  – максимальная значение нормальной проницаемости, коэффициент, характеризующий связь между магнитной индукцией  $B$  и напряженностью магнитного поля  $H$  в веществе. Магнитная проницаемость – параметр, структурно-чувствительный и одновременно сильно зависящий от статических характеристик материала.

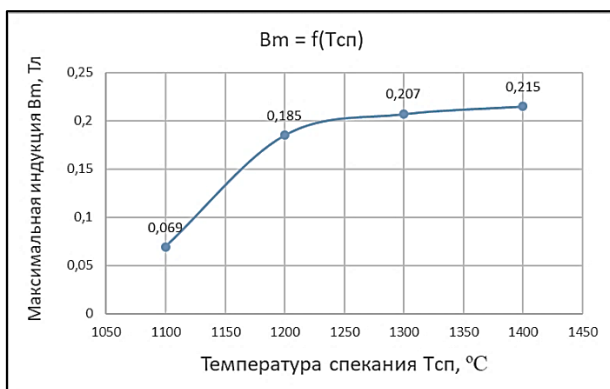
Коэффициент прямоугольности  $\eta$  – коэффициент петли гистерезиса, представляющий собой отношение остаточной индукции  $B_r$  к максимальной индукции  $B_m$ .

Нужно отметить, что параметры  $B_r$ ,  $H_c$ ,  $\eta$  в значительной мере зависят от фазового состава и структуры материала, а, следовательно, от технологии изготовления.

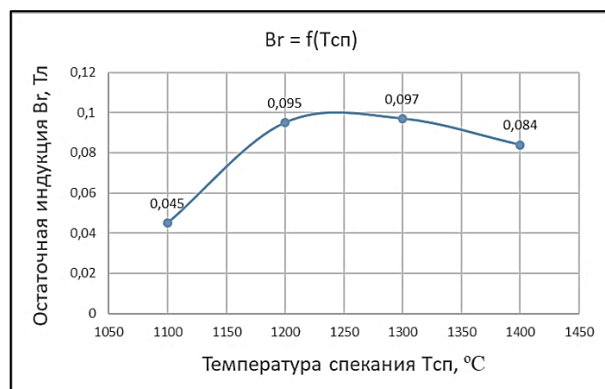
Так как исследовались кольцеобразные образцы поэтому измерялись следующие размеры – внешний диаметр кольца  $D$ , внутренний диаметр кольца  $d$  и высота  $h$ .

На рисунке 43 – 45 представлены следующие зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры радиационно-термического спекания образцов:

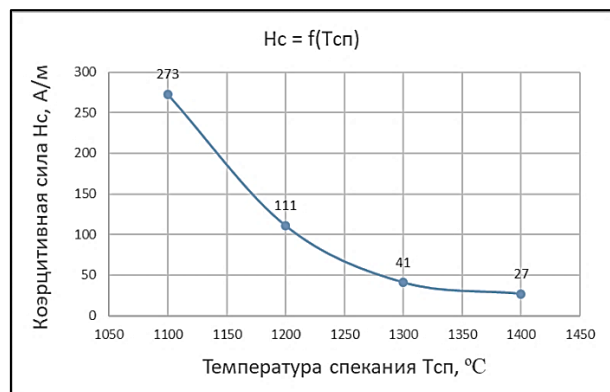
а – максимальная магнитная индукция  $B_m$ ; б – остаточная индукция  $B_r$ ; в – коэрцитивная сила  $H_c$ ; г – максимальная магнитная проницаемость,  $\mu_m$  – максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m$ , д – коэффициент прямоугольности  $\eta$ ; е – внешний диаметр образца  $D$ , ж – внутренний диаметр образца  $d$ , з – высота образца  $h$ .



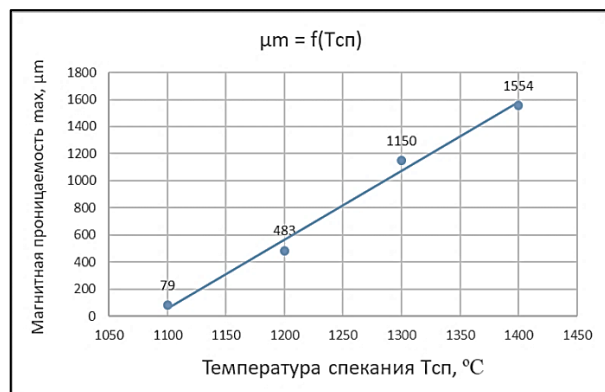
**а**



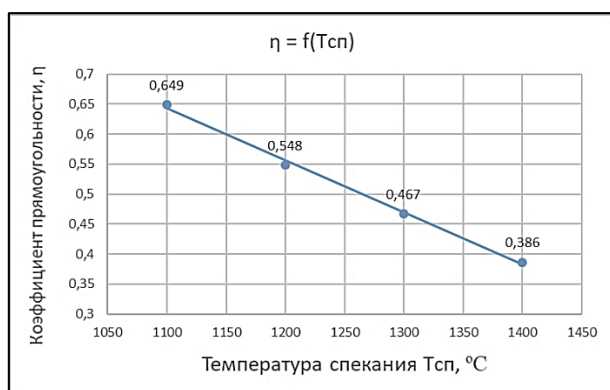
**б**



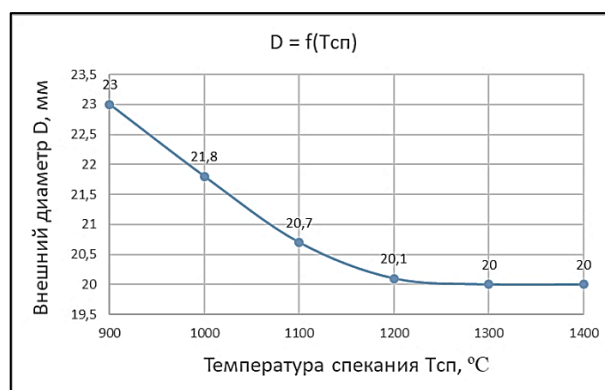
**в**



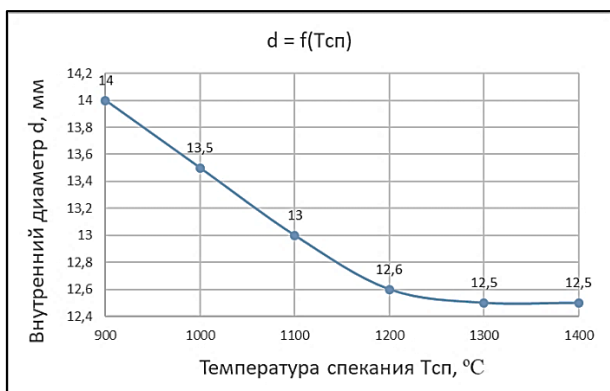
**г**



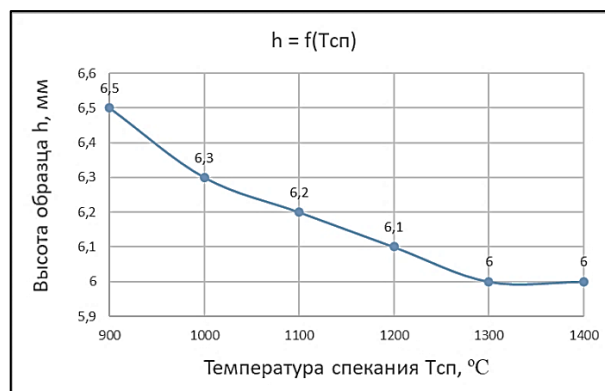
**д**



**е**

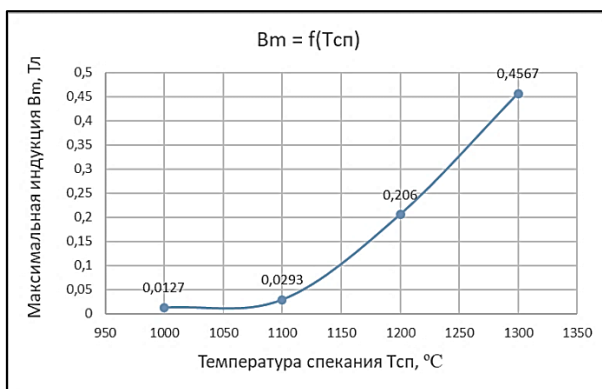


**ж**

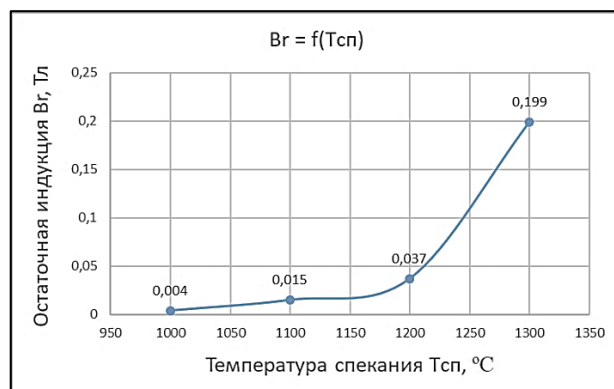


**з**

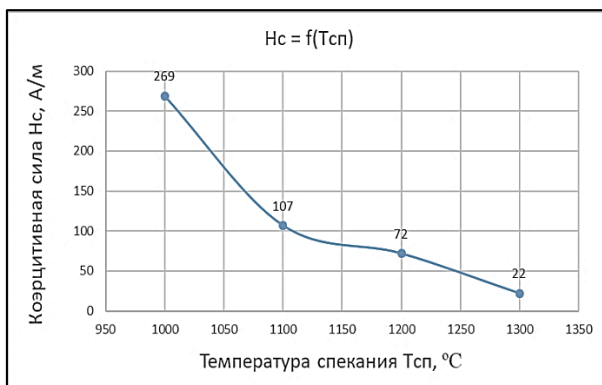
Рис. 43 – Зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры радиационно-термического спекания образца марки 600НН



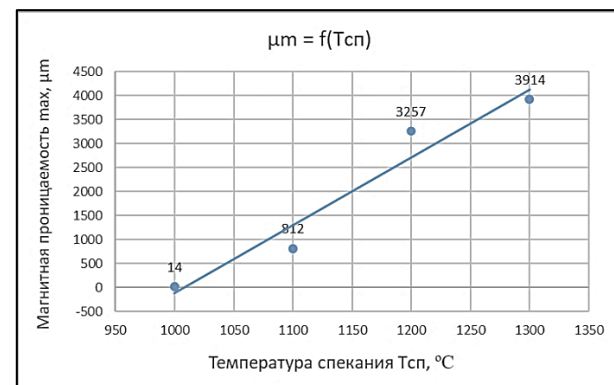
**а**



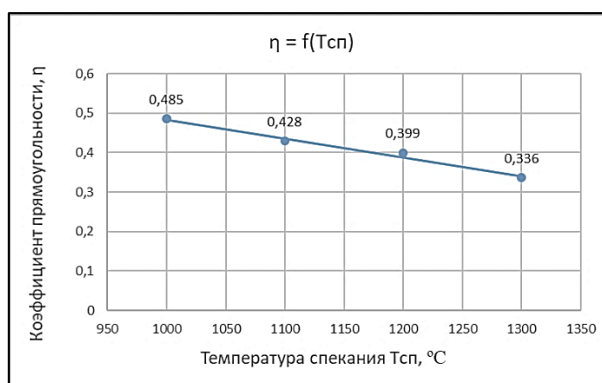
**б**



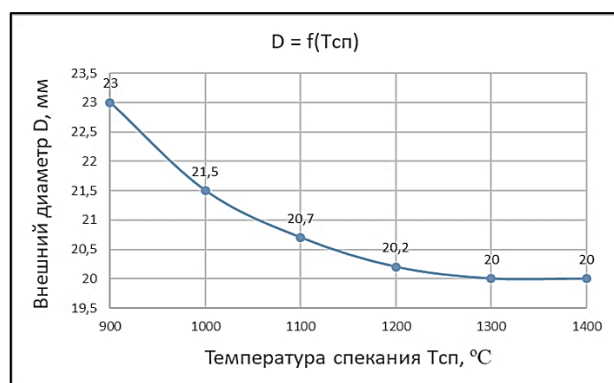
**в**



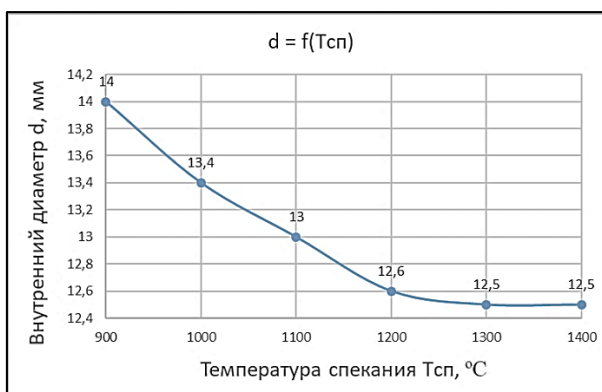
**г**



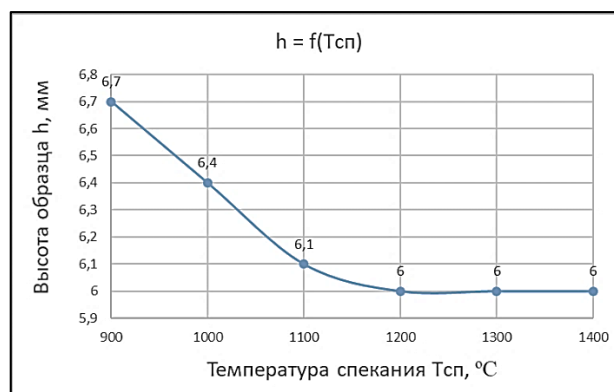
**д**



**е**

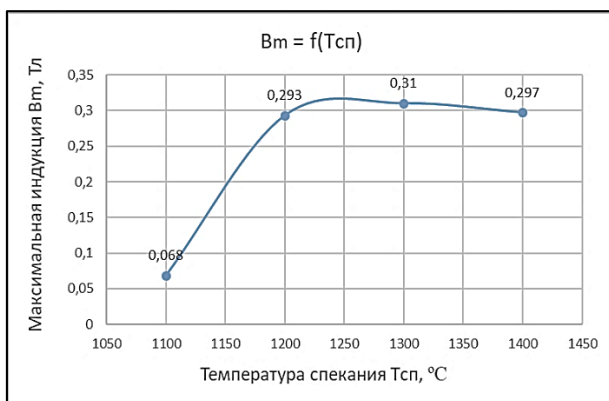


**ж**

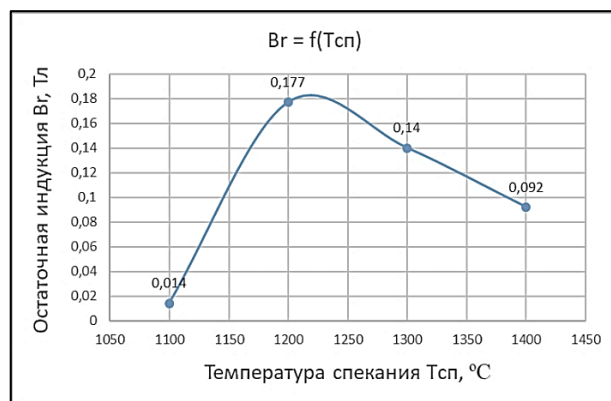


**з**

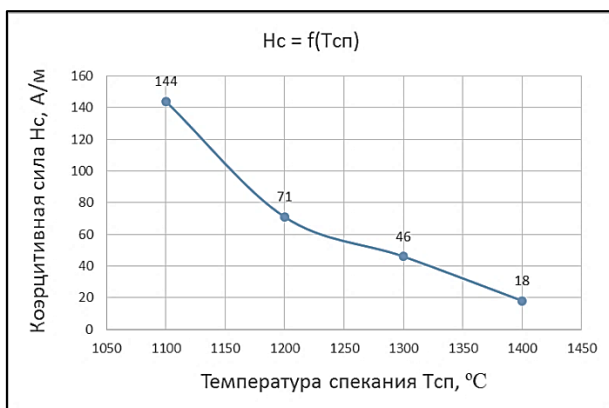
Рис. 44 – Зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры радиационно-термического спекания образца марки 2000НМ



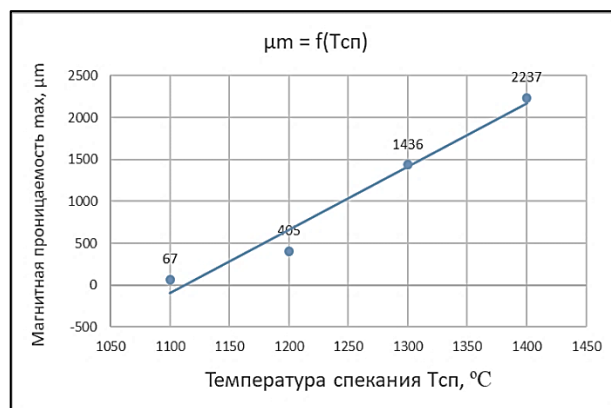
**а**



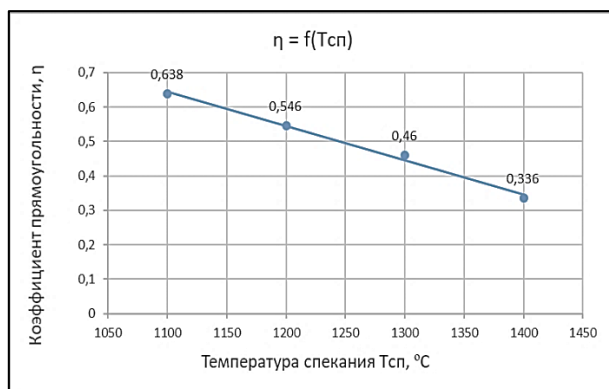
**б**



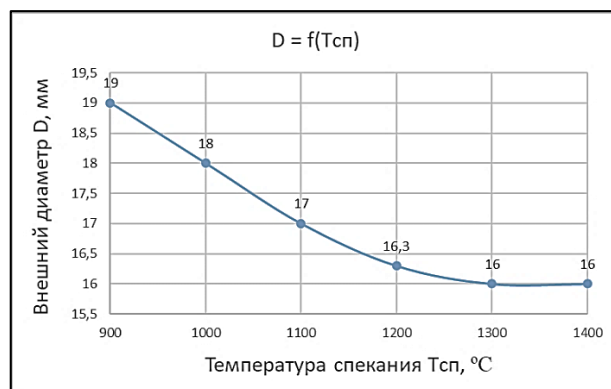
**в**



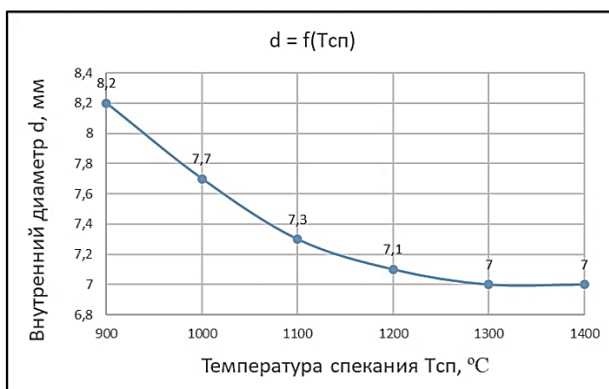
**г**



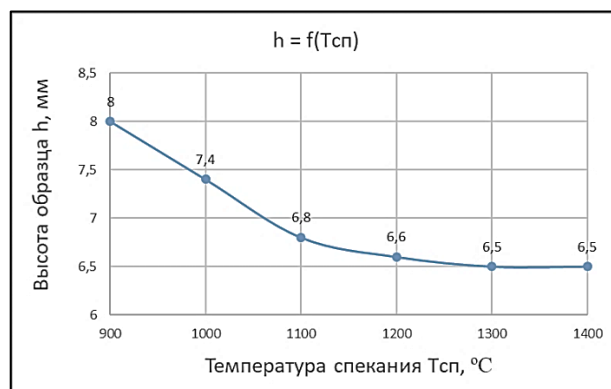
**д**



**е**



**ж**



**з**

Рис. 45 – Зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры радиационно-термического спекания образца марки 2000НН



Для ферримагнетиков состоянием намагниченности насыщения можно считать состояние, когда результирующий вектор магнитного момента любой элементарной ячейки соединения совпадает по направлению с вектором внешнего намагничивающего поля. Поскольку этот магнитный момент суть разности моментов двух (или более) подрешеток, намагниченность насыщения у ферримагнетиков, используемых в технике, как правило, ниже, чем у металлических ферромагнетиков в несколько раз, и находится в пределах 0,01 – 0,6 Тл. Основное количество ферримагнетиков изготавливается по керамической технологии, поэтому в отличие от металлов технические ферримагнитные материалы являются некомпактными средами, в большей или меньшей мере содержат поры и немагнитные включения (фазы). Кроме того, даже при постоянном химическом составе намагниченность насыщения ферримагнетиков зависит от распределения ионов разных сортов по подрешеткам. Указанные обстоятельства подчеркивают сильную зависимость намагниченности насыщения ферримагнитных керамик от технологии их получения.

Магнитная индукция насыщения определяется кристаллохимией материала и относительным значением немагнитных фаз, включая поры [4]. Влияние немагнитных фаз связано с появлением в их окрестностях размагничивающих полей и, кроме того, эти фазы не вносят вклад в намагниченность феррита.

По мере спекания, в результате подгонке частиц друг к другу толщины воздушных зазоров понижаются. Происходит снижение внутреннего размагничивающего фактора  $N$  и увеличение коэффициента заполнения  $P$  с соответствующим повышением среднего значения  $B_m$ . Таким образом можно сделать вывод, что температурные зависимости, представленные на рис. 42 – 44 тесно связаны с уплотнением ферритов.

По данным рис. 43 – 45 можно видеть, что перегруппировка частиц (уменьшение воздушного зазора) происходит как на стадии разогрева, так и при изотермическом режиме спекания. С повышением температуры эффективность этих процессов возрастает. Воздействие радиации также интенсифицирует подгонку частиц.

На рисунке 43 а, 44 а, 45 а представлена зависимость магнитной индукции насыщения  $B_m$  от температуры РТ-спекания в диапазоне 1000°C – 1400°C. Можно видеть, что величина  $B_m$  возрастает с увеличением температуры спекания. В случае с образцом марки 2000НМ величина магнитной индукции насыщения увеличивается значительно лишь после температуры 1100°C.

На рисунке 43 б, 44 б, 45 б представлена зависимость остаточной магнитной индукции  $B_r$  от температуры РТ-спекания. По данным графикам можно увидеть, что величина  $B_r$  для образца марки 600НН достигает максимума при 1250°C, у образца марки 2000НН достигает максимума при 1200°C, а затем начинает спадать при повышении температуры. У образца марки 2000НМ  $B_r$  резко возрастает после 1200°C и достигает своего максимума при 1300°C.

На рисунке 43 в, 44 в, 45 в представлена зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от температуры РТ-спекания. Коэрцитивная сила образцов марки 600НН, 2000НМ, 2000НН убывает с увеличением температуры.

Согласно имеющимся представлениям, коэрцитивная сила  $H_c$  определяется усреднением сил торможения, возникающих со стороны дефектов материала. Наибольшее сопротивление смещениям доменных границ оказывают границы зерен (теория Глобю [112, 113]), а также внутренние линейные, плоскостные и объемные включения (теория Керстена [114, 115], Нееля [116, 117], Гудинафа [118, 119]).

Коэрцитивная сила образцов марки 600НН, 2000НМ и 2000НН снижается с увеличением температуры РТС. Это обусловлено тем, что с увеличением температуры РТС идет процесс рекристаллизации: рост величины зерен. При этом уменьшается общая площадь границ зерен, что уменьшает процесс торможения доменных границ на границах зерен и, как результат, приводит к уменьшению коэрцитивной силы.

На рисунке 43 г, 44 г, 45 г представлена зависимость максимальной магнитной проницаемости  $\mu_m$  от температуры РТ-спекания. Максимальная магнитная проницаемость образцов марки 600НН, 2000НМ и 2000НН монотонно растет и достигает своего максимального значения при 1400°C.

На рисунке 43 д, 44 д, 45 д представлена зависимость коэффициента прямоугольности петли гистерезиса от температуры РТ-спекания. Коэффициент прямоугольности образца марки 600 НН, 2000НМ и 2000НН монотонно спадает с увеличением температуры РТ-спекания.

На рисунке 43 – 45 е, ж, з представлена зависимость основных геометрических размеров от температуры спекания. На всех графиках происходит монотонное снижение. Это связано с тем, что происходит усадка образцов при увеличении температуры. Образцы уменьшаются в размерах.

### **Выводы по главе 3**

1. Проведен элементный анализ состава образцов, полученных методом РТС. Представленные результаты позволяют сделать заключение, что состав полученных образцов не зависит от технологической схемы получения и определяется заложенной шихтой.

2. Проведены рентгенофазовые исследования образцов, полученных методом РТС. Представлены рассчитанные по рентгеновским дифрактограммам структурные параметры, полученных методом РТС образцов ферритовой керамики.

3. Осуществлен микроструктурный и фразографический анализ образцов, полученных методом РТС.

4. Проведены мессбауэровские исследования образцов, полученных методом РТС. На основании заданного состава ферритов и полученных данных о валентности, координации и распределении железа по структурным позициям по мессбауэровским спектрам были рассчитаны их кристаллохимические формулы.

5. Проведены магнитные исследования образцов, полученных методом РТС. Определены магнитные характеристики объектов исследования с помощью индукционного метода на магнитоизмерительной установке МК-3Э. Получены зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры РТС.

6. Изучено влияние температуры РТС на форму и параметры петли магнитного гистерезиса ферритов-шпинелей трех промышленных составов.

## ГЛАВА 4

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ- ШПИНЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РТС

#### 4.1 Влияние базового состава и ПАВ на основные характеристики ферритов-шпинелей при РТС

В данных исследованиях из синтезированных по оксидной технологии порошков феррита приготавливали гранулированием пресс-порошки с поливиниловым спиртом в качестве связки. С целью повышения плотности сырых ферритовых заготовок, получаемых прессованием гранулированных порошков, в состав связки (10 % масс. водного раствора поливинилового спирта) вводили ПАВ. В качестве ПАВ использовали цитрат триэтаноламмония и полиакрилат триэтаноламмония. Эти ПАВ относятся к полиэлектролитам, образующим двойной электрический слой на поверхности частиц, снижающий межчастичное трение. В таблице 16 приведены данные по влиянию количества ПАВ на плотность сырых кольцевых заготовок К20х12х6, полученных прессованием на прессе для горячего прессования под давлением 200 МПа. Как видно из данных, максимальная плотность достигается при введении 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония, что обеспечивает максимальный уровень магнитной проницаемости. Поэтому, в дальнейших экспериментах вводили в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония.

Таблица 16 – Влияние ПАВ на плотность сырых заготовок и начальную магнитную проницаемость после РТ-спекания при 1200°С Mn-Zn-ферритов марки 2000НМ.

№ п/п	ПАВ	Кол-во, % масс.	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu_n$
1	Без ПАВ		3068	1850
2	Цитрат триэтаноламмония	0,1	3176	1912
3	Цитрат триэтаноламмония	0,2	3304	1989
4	Цитрат триэтаноламмония	0,3	3450	2013
5	Цитрат триэтаноламмония	0,4	3449	2009
7	Полиакрилат триэтаноламмония	0,1	3104	1871
8	Полиакрилат триэтаноламмония	0,2	3197	1901
9	Полиакрилат триэтаноламмония	0,3	3285	1932
10	Полиакрилат триэтаноламмония	0,4	3326	1964
11	Полиакрилат триэтаноламмония	0,6	3387	1997
12	Полиакрилат триэтаноламмония	0,8	3413	2007
13	Полиакрилат триэтаноламмония	1,0	3422	2010
14	Полиакрилат триэтаноламмония	1,2	3418	2006

Химический состав не модифицированного феррита (исходного феррита промышленной марки) –  $Mn_{0,603}Zn_{0,274}Fe_{0,124}Fe_2O_4$ . Проведенные исследования позволили получить оптимальный состав феррита указанной марки, –  $Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{0,127}Fe_2O_4$ . Элементный состав образцов ферритов определялся методом электронно-зондового рентгенолокального микроанализа на сканирующих электронных микроскопах. Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) позволяет на 5-10 % увеличить магнитную индукцию и на 5-7 % магнитную проницаемость (таблица 17) .

Как видно из данных таблицы 6, наилучшими свойствами обладают изделия, изготовленные по составу № 7.

Характерно, что оптимизация состава не сказывается на качестве ферритов данной марки при их получении с помощью радиационно-термической обработки.

Феррит 2500НМС2 применяется в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления трансформаторов для работы в сильных полях (до 0,2 Тл) и частотах до 100 кГц. Химический состав не модифицированного феррита -  $Mn_{0,745}Zn_{0,220}Fe_{0,035}Fe_2O_4$ .

Таблица 17 – Влияние базового состава феррита на начальную магнитную проницаемость  $\mu$  и индукцию насыщения  $B_m$  в поле 240 А/м

№ п/п	Состав феррита	$\mu_n$	$B_m$ , Тл	
			25°C	100°C
1	$Mn_{0,665}Zn_{0,335}Fe_2O_4$	1251	0,31	0,28
2	$Mn_{0,642}Zn_{0,324}Fe_{0,044}Fe_2O_4$	1679	0,32	0,30
3	$Mn_{0,622}Zn_{0,294}Fe_{0,080}Fe_2O_4$	1862	0,34	0,31
4	$Mn_{0,608}Zn_{0,280}Fe_{0,112}Fe_2O_4$	1957	0,35	0,32
5	$Mn_{0,602}Zn_{0,274}Fe_{0,124}Fe_2O_4$	2013	0,36	0,33
6	$Mn_{0,602}Zn_{0,274}Fe_{0,125}Fe_2O_4$	2087	0,37	0,34
7	$Mn_{0,602}Zn_{0,273}Fe_{0,126}Fe_2O_4$	2138	0,38	0,35
8	$Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{0,127}Fe_2O_4$	2184	0,39	0,36
9	$Mn_{0,600}Zn_{0,273}Fe_{0,128}Fe_2O_4$	2129	0,38	0,36
10	$Mn_{0,600}Zn_{0,272}Fe_{0,129}Fe_2O_4$	2008	0,37	0,35

В данных исследованиях из синтезированных по оксидной технологии порошков феррита приготавливали гранулированием пресс-порошки с поливиниловым спиртом в качестве связки. С целью повышения плотности сырых ферритовых заготовок, получаемых прессованием гранулированных порошков, в состав связки (10% масс. водного раствора поливинилового спирта) вводили ПАВ. В качестве ПАВ использовали цитрат

триэтаноламмония и полиакрилат триэтаноламмония. В таблице 18 приведены данные по влиянию количества ПАВ на плотность сырых кольцевых заготовок К20х12х6, полученных прессованием на прессе для горячего прессования под давлением 200 МПа. Как видно из данных, максимальная плотность и магнитная индукция достигается при введении 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония. Поэтому в дальнейших экспериментах вводили в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония [120].

Таблица 18 – Влияние ПАВ на плотность сырых заготовок и индукцию насыщения после РТ-спекания при 1200<sup>0</sup>С Mn-Zn-ферритов марки 2500НМС2.

№ п/п	ПАВ	Кол-во, % масс.	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	B <sub>m</sub> , Тл при температуре 100 <sup>0</sup> С
1	Без ПАВ		3076	0,28
2	Цитрат триэтаноламмония	0,1	3182	0,31
3	Цитрат триэтаноламмония	0,2	3319	0,33
4	Цитрат триэтаноламмония	0,3	3468	0,35
5	Цитрат триэтаноламмония	0,4	3461	0,34
7	Полиакрилат триэтаноламмония	0,1	3111	0,29
8	Полиакрилат триэтаноламмония	0,2	3203	0,30
9	Полиакрилат триэтаноламмония	0,3	3299	0,31
10	Полиакрилат триэтаноламмония	0,4	3342	0,32
11	Полиакрилат триэтаноламмония	0,6	3407	0,33
12	Полиакрилат триэтаноламмония	0,8	3424	0,34
13	Полиакрилат триэтаноламмония	1,0	3434	0,34
14	Полиакрилат триэтаноламмония	1,2	3428	0,34

После сушки до влажности менее 0,5% масс. сырые заготовки подвергались РТС путем воздействия быстрыми электронами энергии 4-6 МэВ, значение тока в импульсе 400-500 мА, частота следования импульсов 50-250 Гц. В процессе нагрева образцов осуществлялась их изотермическая выдержка в течение 10-20 мин при температуре 820 °С. Минимальное время РТ-спекания определялось из обеспечения плотности феррита (не менее 95 % от теоретической плотности).

Проведенные исследования позволили получить оптимальный состав феррита указанной марки –  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{0,038}Fe_2O_4$ , измеренный методом электронно-зондового рентгенолокального микроанализа на сканирующих электронных микроскопах. Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) позволяет на 5-10 % увеличить магнитную индукцию и на 7-9

% снизить магнитные потери.

Влияние базового состава феррита на удельные магнитные потери  $P$  в поле 0,2 Тл и индукцию насыщения  $B_m$  в поле 240 А/м показано в таблице 19.

Таблица 19 – Влияние базового состава феррита на удельные магнитные потери  $P$  в поле 0,2 Тл и индукцию насыщения  $B_m$  в поле 240 А/м

№ п/п	Состав феррита	Р, мкВт/(см <sup>3</sup> ·Гц) при температуре		В <sub>м</sub> , Тл при температуре 100°С
		25°С	100°С	
1	Mn <sub>0,767</sub> Zn <sub>0,233</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,9	10,3	0,27
2	Mn <sub>0,763</sub> Zn <sub>0,227</sub> Fe <sub>0,010</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,5	9,6	0,29
3	Mn <sub>0,750</sub> Zn <sub>0,225</sub> Fe <sub>0,025</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,1	9,5	0,31
4	Mn <sub>0,748</sub> Zn <sub>0,222</sub> Fe <sub>0,030</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,2	9,2	0,33
5	Mn <sub>0,745</sub> Zn <sub>0,220</sub> Fe <sub>0,035</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,2	8,9	0,35
6	Mn <sub>0,602</sub> Zn <sub>0,274</sub> Fe <sub>0,125</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,6	8,6	0,36
7	Mn <sub>0,602</sub> Zn <sub>0,273</sub> Fe <sub>0,126</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,9	8,1	0,37
8	Mn <sub>0,743</sub> Zn <sub>0,219</sub> Fe <sub>0,038</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,6	7,8	0,38
9	Mn <sub>0,600</sub> Zn <sub>0,273</sub> Fe <sub>0,128</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,2	8,0	0,37
10	Mn <sub>0,600</sub> Zn <sub>0,272</sub> Fe <sub>0,129</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,8	8,6	0,36

Как видно из данных таблицы 19, наилучшими свойствами обладают изделия, изготовленные по составу № 8 [121].

Характерно, что оптимизация состава не сказывается на качестве ферритов данной марки при их получении с помощью радиационно-термической обработки.

В качестве базового состава Ni-Zn-феррита использовался феррит промышленной марки 2000НН, его состав - Ni<sub>0,32</sub>Zn<sub>0,68</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

В данных исследованиях из синтезированных по оксидной технологии порошки феррита приготавливали гранулированием пресс-порошки с поливиниловым спиртом в качестве связки. С целью повышения плотности сырых ферритовых заготовок, получаемых прессованием гранулированных порошков, в состав связки (10 % масс. водного раствора поливинилового спирта) вводили ПАВ. В качестве ПАВ использовали цитрат триэтаноламмония и полиакрилат триэтаноламмония. В таблице 20 приведены данные по влиянию количества ПАВ на плотность сырых кольцевых заготовок К20х12х6, полученных прессованием на прессе для горячего пресования под давлением 200 МПа. Как видно из приведенных данных, максимальная плотность и магнитная проницаемость достигается при введении 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония. Поэтому в дальнейших экспериментах

вводили в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония.

Таблица 20 – Влияние ПАВ на плотность сырых заготовок и начальную магнитную проницаемость после РТ-спекания при 1100<sup>0</sup>С Ni-Zn-ферритов марки 2000НН.

№ п/п	ПАВ	Кол-во, % масс.	ρ, кг/м <sup>3</sup>	μ <sub>н</sub>
1	Без ПАВ		3104	1752
2	Цитрат триэтаноламмония	0,1	3216	1816
3	Цитрат триэтаноламмония	0,2	3346	1905
4	Цитрат триэтаноламмония	0,3	3497	1974
5	Цитрат триэтаноламмония	0,4	3489	1961
6	Полиакрилат триэтаноламмония	0,1	3149	1781
7	Полиакрилат триэтаноламмония	0,2	3238	1822
8	Полиакрилат триэтаноламмония	0,3	3314	1897
9	Полиакрилат триэтаноламмония	0,4	3334	1906
10	Полиакрилат триэтаноламмония	0,6	3426	1915
11	Полиакрилат триэтаноламмония	0,8	3439	1929
12	Полиакрилат триэтаноламмония	1,0	3447	1937
13	Полиакрилат триэтаноламмония	1,2	3442	1930

После сушки до влажности менее 0,5 % масс. сырые заготовки подвергались РТС путем воздействия быстрыми электронами энергии 4-6 МэВ, значение тока в импульсе 400-500 мА, частота следования импульсов 50-250 Гц. В процессе нагрева образцов осуществлялась их изотермическая выдержка в течение 10-20 мин при температуре 820<sup>0</sup>С. Минимальное время РТ-спекания определялось из обеспечения плотности феррита (не менее 95 % от теоретической плотности).

Проведенные исследования позволили получить оптимальный состав феррита указанной марки: Ni<sub>0,29</sub>Zn<sub>0,63</sub>Fe<sub>2,08</sub>O<sub>4</sub>. Измерения проводились методом электронно-зондового рентгенолокального микроанализа на сканирующих электронных микроскопах. Увеличение содержания оксида железа на 0,08 форм. ед. позволяет на 5-10 % увеличить магнитную проницаемость и в 2-3 раза диэлектрическую проницаемость указанного феррита, что смещает в область низких частот кривую поглощения электромагнитного излучения. Данный феррит применяется в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления катушек индуктивности, трансформаторов для работы в слабых полях частоты до 100 кГц, а также в качестве радиопоглощающего материала [122].

Влияние базового состава Ni-Zn - феррита на магнитную и диэлектрические



проницаемости при частоте поля 10 МГц и коэффициент ослабления отраженного сигнала  $K_{отр}$  приведено в таблице 21 [123].

Таблица 21 – Влияние базового состава Ni-Zn - феррита на магнитную и диэлектрические проницаемости при частоте поля 10 МГц и коэффициент ослабления отраженного сигнала  $K_{отр}$

№ п/п	Состав феррита	$\mu_n$	$\varepsilon$	Коэффициент ослабления отраженного сигнала $K_{отр}$ , дБ при частоте поля	
				10 МГц	30 МГц
1	$Ni_{0,37}Zn_{0,73}Fe_{1,90}O_4$	1854	13	2,3	3,8
2	$Ni_{0,34}Zn_{0,71}Fe_{1,95}O_4$	1906	34	4,7	6,9
3	$Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$	1974	46	6,4	11,6
4	$Ni_{0,31}Zn_{0,67}Fe_{2,02}O_4$	2011	67	7,9	16,5
5	$Ni_{0,30}Zn_{0,66}Fe_{2,04}O_4$	2089	95	10,4	18,3
6	$Ni_{0,29}Zn_{0,65}Fe_{2,06}O_4$	2114	119	13,6	19,8
7	$Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$	2175	122	15,2	20,4
8	$Ni_{0,28}Zn_{0,62}Fe_{2,10}O_4$	2003	104	12,1	18,4

Как видно из данных таблицы 21, наилучшими свойствами обладают изделия, изготовленные по составу № 7 [124].

Оптимизация состава не сказывается на качестве ферритов данной марки при их получении с помощью радиационно-термической обработки.

С целью получения Mg-Zn-феррита по уровню параметров соответствующего Ni-Zn-ферриту промышленной марки 600НН, разработан базовый состав Mg-Zn-феррита, не содержащий дефицитный и дорогой оксид никеля. Данный феррит пригоден для применения в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления катушек индуктивности, трансформаторов для работы в слабых полях частоты до 2,0 МГц, а также в качестве радиопоглощающего материала. Химический состав данного феррита -  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  [125].

В данных исследованиях из синтезированных по оксидной технологии порошки феррита приготавливали гранулированием протиркой через сетку с размерами ячейки 0,5 мм пресс-порошки с 10 % масс. водного раствора поливинилового спирта в качестве связки в количестве 10 % масс. С целью повышения плотности сырых ферритовых заготовок, получаемых прессованием гранулированных порошков, в состав связки (10 % масс. водного раствора поливинилового спирта) вводили ПАВ. В качестве ПАВ использовали цитрат

триэтаноламмония и полиакрилат триэтаноламмония. В таблице 22 приведены данные по влиянию количества ПАВ на плотность сырых кольцевых заготовок К20х12х6, полученных прессованием на прессе для горячего прессования под давлением 200 МПа. Как видно из данных, максимальная плотность и начальная магнитная проницаемость достигается при введении 0,4 % масс. цитрата триэтаноламмония. Поэтому в дальнейших экспериментах вводили в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония.

Таблица 22 – Влияние ПАВ на плотность сырых заготовок и начальную магнитную проницаемость после РТ-спекания при 1100<sup>0</sup>С Mg-Zn-феррита, аналога Ni-Zn-феррита марки 600НН.

№ п/п	ПАВ	Кол-во, % масс.	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu_n$
1	Без ПАВ		2876	680
2	Цитрат триэтаноламмония	0,1	2981	712
3	Цитрат триэтаноламмония	0,2	3097	750
4	Цитрат триэтаноламмония	0,3	3234	779
5	Цитрат триэтаноламмония	0,4	3342	785
6	Цитрат триэтаноламмония	0,5	3320	781
7	Полиакрилат триэтаноламмония	0,1	2965	691
8	Полиакрилат триэтаноламмония	0,2	3126	706
9	Полиакрилат триэтаноламмония	0,3	3186	712
10	Полиакрилат триэтаноламмония	0,4	3221	727
11	Полиакрилат триэтаноламмония	0,6	3254	738
12	Полиакрилат триэтаноламмония	0,8	3301	746
13	Полиакрилат триэтаноламмония	1,0	3324	752
14	Полиакрилат триэтаноламмония	1,2	3318	747

После сушки до влажности менее 0,5 % масс. сырые заготовки подвергались РТС, путем воздействия быстрыми электронами энергии 4-6 МэВ, значение тока в импульсе 400-500 мА, частота следования импульсов 50-250 Гц. В процессе нагрева осуществлялась изотермическая выдержка в течение 10-20 мин при температуре 820<sup>0</sup>С. Минимальное время РТ-спекания определялось исходя из обеспечения плотности феррита не менее 95 % от теоретической плотности.

Влияние базового состава Mg-Zn - феррита на магнитную и диэлектрические проницаемости при частоте поля 10 МГц и коэффициент ослабления отраженного сигнала  $K_{отр}$  показано в таблице 23.

Таблица 23 – Влияние базового состава Mg-Zn - феррита на магнитную и диэлектрические проницаемости при частоте поля 10 МГц и коэффициент ослабления отраженного сигнала  $K_{отр}$

№ п/п	Состав феррита	$\mu_n$	$\epsilon$	Коэффициент ослабления отраженного сигнала $K_{отр}$ , дБ при частоте поля	
				20 МГц	30 МГц
1	$Mg_{0,564}Zn_{0,586}Fe_{1,850}O_4$	121	28	2,1	8,4
2	$Mg_{0,530}Zn_{0,570}Fe_{1,900}O_4$	195	34	3,4	9,5
3	$Mg_{0,490}Mn_{0,070}Zn_{0,540}Fe_{1,900}O_4$	209	38	4,8	9,9
4	$Mg_{0,485}Mn_{0,105}Zn_{0,510}Fe_{1,90}O_4$	261	46	5,8	10,4
5	$Mg_{0,484}Zn_{0,516}Fe_2O_4$	263	49	6,9	10,5
6	$Mg_{0,444}Mn_{0,060}Zn_{0,496}Fe_2O_4$	348	58	8,6	12,7
7	$Mg_{0,428}Mn_{0,094}Zn_{0,478}Fe_2O_4$	576	66	9,5	14,4
8	$Mg_{0,414}Mn_{0,148}Zn_{0,438}Fe_2O_4$	687	72	10,8	15,6
9	$Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$	785	75	11,6	16,7
10	$Mg_{0,402}Mn_{0,152}Zn_{0,446}Fe_2O_4$	776	67	11,0	15,4

Как видно из данных таблицы 23, наилучшими свойствами обладают изделия, изготовленные по составу № 9 [126].

Следует отметить, что получение указанного феррита при использовании радиационно-термического метода не вызывает сложностей.

## 4.2 Влияние легирующих добавок на характеристики ферритов-шпинелей, полученных методом РТС.

### 4.2.1 Легкоплавкая добавка $Bi_2O_3$

В производстве ферритовых изделий широко используются легирующие добавки [127]. Большинство из них являются легкоплавкими добавками ( $CuO$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $H_3BO_3$  и т.д.). Легкоплавкие добавки формируют прослойки жидкой фазы на поверхности частиц и активируют процессы массопереноса при спекании, что позволяет повысить плотность спеченных заготовок, снизить температуру и длительность спекания. Однако, легкоплавкие добавки, обычно, не испаряются в процессе спекания, формируя вторые фазы в феррите, что часто снижает уровень электромагнитных параметров. В данной работе выбор был остановлен на  $Bi_2O_3$ , поскольку он плавится при  $817^\circ C$  и испаряется при температуре  $1150^\circ C$

на воздухе [128]. Поэтому, в отличие от других легкоплавких добавок,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  может полностью удалиться из ферритовой заготовки в процессе спекания и тем самым, не оказывает отрицательного влияния на электромагнитные параметры [129].

Для активирования радиационно-термического спекания использовали также карбонильное железо, поскольку его частицы обладают электропроводностью и ускоряют процессы нагрева при облучении электронами, благодаря протеканию электрического тока в них и выделению джоулева тепла. В процессе спекания на воздухе частицы карбонильного железа окисляются и входят в состав феррита, не образуя вторичные фазы и не влияя отрицательно на уровень электромагнитных свойств. Поэтому, с целью интенсификации процессов радиационно-термического спекания прессованных ферритов вышеуказанных составов, готовились образцы вышеприведенных оптимизированных составов с добавлением до 0,06% оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а также с добавлением до 0,05% карбонильного железа.

Микрофотография полученная на микроскопе Axio Imager M1 показана на рис. 46.

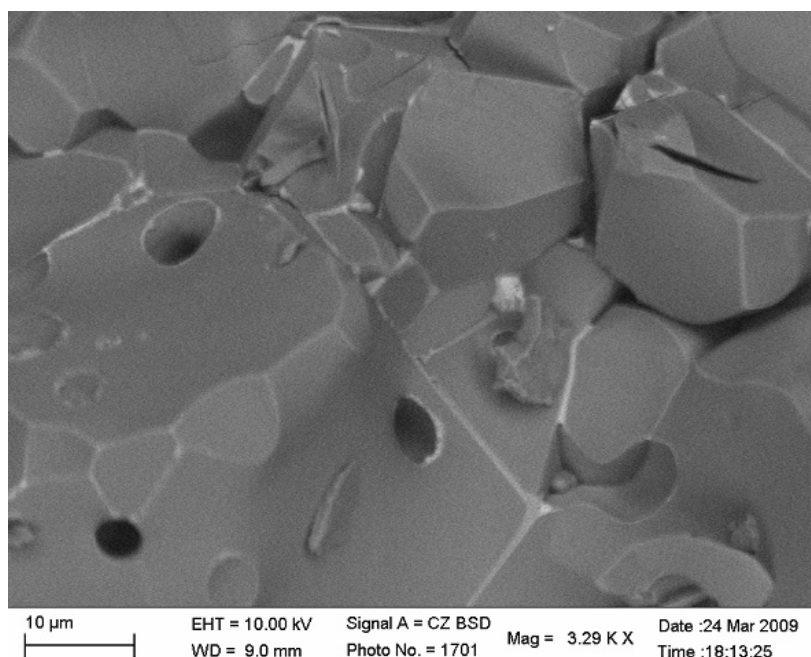


Рис. 46 – Микрофотография феррита, легированного оксидом висмута

В синтезированные по оксидной технологии порошки феррита вводили оксид висмута с последующим приготовлением пресс-порошка с поливиниловым спиртом в качестве связки. Кольцевые заготовки K20x12x6, полученные прессованием под давлением 200 МПа, после сушки до влажности менее 0,5 % масс. подвергались РТС путем воздействия быстрыми электронами энергии 4-6 МэВ, значение тока в импульсе 400-500 мА, частота следования импульсов 50-250 Гц. В процессе нагрева осуществлялась изотермическая выдержка в течение 10-20 мин при температуре 820°C. Минимальное время РТ-спекания

определялось исходя из обеспечения плотности феррита не менее 95 % от теоретической плотности.

Введение оксида висмута позволяет также повысить диэлектрическую проницаемость Ni-Zn-феррита, что объясняется формированием диэлектрических прослоек вдоль границ зерен, обогащенных висмутом, и приводит к улучшению радиопоглощающих свойств ферритов. Использовался оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  обычный (с размерами частиц 350-500 нм), а также механоактивированный (с размерами частиц 100-150 нм, 120-180 нм, 160-220 нм и 200-350 нм). Измельчение и механическая активация порошка оксида висмута проводилась в шаровой планетарной мельнице АПФ-3. Время активации составляло 25 мин, 35 мин, 50 мин и 75 мин. В качестве мелющих тел использовали стальные шары 8 мм, 9 мм и 10 мм в соотношении 1:5:4, 3:3:4, 2:5:3, 4:3:3 и 4:5:1 по массе. Частота вращения барабана составляла 740 об/мин (частота вращения барабана у АПФ-3 не изменяется).

В таблице 24 показано влияние режимов планетарной мельницы АПФ-3 и длительности активации на средний размер частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , измеренный на сканирующем фотоседиметрографе СФ-2.

Таблица 24 – Влияние режимов планетарной мельницы АПФ-3 и длительности активации на средний размер частиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Соотношение мелющих тел	Средний размер частиц после помола, нм				
	Время механоактивации, мин				
	0	25	35	50	75
3:3:4	465	387	198	276	325
2:5:3	465	354	171	234	295
4:3:3	465	321	157	186	234
4:5:1	465	289	136	167	208
1:5:4	465	264	125	148	197

Как видно из данных таблицы наибольшее измельчение достигается при времени механоактивации 75 мин и соотношении мелющих тел 1:5:4. Избыточное время механоактивации и другое соотношение мелющих тел приводят к агрегации частиц. Поэтому в дальнейшем использовались порошки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , механоактивированные при соотношении мелющих тел (шаров диаметром 8 мм, 9 мм и 10 мм) в соотношении 1:5:4.

Результаты исследований показали, что механоактивация позволяет на 7-12% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов до их полной готовности.

В табл. 25 – 28 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности разработанных магнитомягких ферритов-шпинелей от времени

механоактивации в планетарной мельнице АПФ-3.

Таблица 25 – Влияние времени механоактивации  $t$  примеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в планетарной мельнице АПФ-3 на процесс РТС ферритовой керамики  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ )

Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	t, мин				
	0	25	35	50	75
	Размер наночастиц $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , нм				
	350-500	200-350	160-220	120-180	100-150
С предварительным синтезом шихты	120-130	112-118	105-112	108-117	110-119
Без предварительного синтеза шихты	125-133	117-120	112-117	110-115	114-118

Таблица 26 – Влияние времени механоактивации  $t$  примеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в планетарной мельнице АПФ-3 на процесс РТС ферритовой керамики  $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ )

Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	t, мин				
	0	25	35	50	75
	Размер наночастиц $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , нм				
	350-500	200-350	160-220	120-180	100-150
С предварительным синтезом шихты	120-130	111-119	105-112	108-115	112-117
Без предварительного синтеза шихты	126-134	115-121	111-118	108-112	110-116

Таблица 27 – Влияние времени механоактивации  $t$  примеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в планетарной мельнице АПФ-3 на процесс РТС ферритовой керамики  $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ )

Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	t, мин				
	0	25	35	50	75
	Размер наночастиц $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , нм				
	350-500	200-350	160-220	120-180	100-150
С предварительным синтезом шихты	115-119	108-111	101-104	105-108	109-112
Без предварительного синтеза шихты	122-130	114-119	110-115	107-111	109-113

Таблица 28 – Влияние времени механоактивации  $t$  примеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в планетарной мельнице АПФ-3 на процесс РТС ферритовой керамики  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	$t$ , мин				
	0	25	35	50	75
	Размер наночастиц $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , нм				
	350-500	200-350	160-220	120-180	100-150
С предварительным синтезом шихты	110-114	107-109	97-100	102-105	106-108
Без предварительного синтеза шихты	120-125	112-116	108-112	105-109	108-112

Как видно из представленных в табл. 25 – 28 данных, наилучшие результаты для РТС ферритовой керамики из предварительно синтезированной шихты, демонстрирует оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (как легирующая добавка) после проведения механоактивации на планетарной мельнице АПФ-3 в течение 35 минут, при этом размер наночастиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  составляет 160-220 нм. Ферритовая керамика же спеченная из смеси исходных ферритобразующих оксидов в течение 50 минут показала размер наночастиц  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  120-180 нм. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали наиболее оптимальное время механоактивации (35 и 50 минут соответственно).

Механизм улучшения процесса спекания ферритовой керамики в присутствии оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  состоит в следующем. Оксид висмута является легкоплавкой добавкой и плавится уже при температуре немного выше  $800^\circ\text{C}$ . При этом имеет место процесс спекания феррита с участием жидкой фазы, с участием которой процесс спекания проходит интенсивнее. Процесс механоактивации, приводящий к наноразмерному состоянию частиц, увеличивают химическую активность участников реакции в процессе спекания.

Использовался оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ГОСТ 10216-75 марки «ЧДА» исходный, а также механоактивированный путем измельчения порошка в шаровой планетарной мельнице АПФ-3. Время активации составляло 35 мин. Результаты исследований показали, что использование способа позволяет на 8-12% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

В таблице 29 – 32 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности разработанных магнитомягких ферритов-шпинелей, спеченных из предварительно синтезированной шихты содержащих механоактивированный оксид висмута, от его количества. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным по 5 образцам.

Таблица 29 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и индукцию насыщения ферритовой керамики  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс.	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	125-130	117-120	110-113	105-112	105-111	107-111
Индукция насыщения в поле 240 А/м Вм, Тл	0,30	0,32	0,33	0,34	0,33	0,32

Таблица 30 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики  $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	120-130	117-124	110-114	105-112	105-114	106-114
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1962	1990	2006	2211	2207	2090

Таблица 31 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики  $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	115-119	110-114	106-110	101-104	101-104	101-105
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1843	1919	2012	2101	2087	1998

Таблица 32 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	110-114	106-110	99-104	97-100	97-100	97-101
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	578	598	618	627	620	591



Как видно из представленных в таблице 29 – 32 данных, наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики демонстрирует при введении механоактивированного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (как легирующая добавка) в количестве 0,03 % масс [130].

В табл. 33 – 36 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности разработанных магнитомягких ферритов-шпинелей, спеченных из смеси исходных ферритобразующих оксидов, содержащих механоактивированный оксид висмута, от его количества. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным по 5 образцам.

Таблица 33 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и индукцию насыщения ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритобразующих оксидов  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требуемое для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	127-131	119-123	116-121	112-118	108-112	110-113
Индукция насыщения в поле 240 А/м Вм, Тл	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34	0,33

Таблица 34 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритобразующих оксидов  $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требуемое для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	122-130	121-125	115-120	112-117	108-114	109-115
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1906	1984	2001	2181	2201	2185

Таблица 35 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритобразующих оксидов  $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	118-124	115-119	113-117	108-112	105-109	108-111
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1802	1899	1952	2078	2097	2068

Таблица 36 – Влияние количества механоактивированной в планетарной мельнице АПФ-3 добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритобразующих оксидов  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}}=1200^\circ\text{C}$ )

Содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , % масс	0	0,008	0,01	0,03	0,05	0,06
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	116-121	113-119	108-114	105-109	102-107	106-110
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	561	579	591	607	618	611

Как видно из представленных в табл. 33 – 36 данных, наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритообразующих оксидов, полученных при введении механоактивированного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в количестве 0,05 % масс.

#### 4.2.2 Карбонильное железо

Карбонильное железо получают путем термического разложения газообразного пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с последующим рафинированием в токе водорода. Регулированием температуры разложения можно получить наноразмерные частицы железа в интервале 20 – 200 нм. (Общий способ получения карбониллов металлов заключается во взаимодействии окиси углерода с металлами или их солями при повышенных температурах и давлении. В частности, для получения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  необходимы температура порядка 180—220 °С и давление  $1 \cdot 10^7$ – $2 \cdot 10^7$  Па; для  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  — 150—200 °С и  $2,5 \cdot 10^7$  Па; сравнительно легко можно получить тетракарбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , образующийся уже при 60–80 °С).

Карбонильный метод получения железа имеет преимущество перед всеми другими (без исключения) традиционными методами именно благодаря отсутствию примесей. Так, в карбонильном порошковом железе практически полностью отсутствуют вредные для ферритов примеси меди, кремния, фосфора, марганца и серы, которые отделяются еще на стадии получения полупродукта - пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

В настоящей работе путем регулирования температуры разложения и давления пентакарбонила железа и тетракарбонила никеля были получены наночастицы карбонильного железа с размерами 320–450 нм, 420–550 нм и 560–700 нм и наночастицы карбонильного никеля с размерами 350–470 нм, 450–560 нм и 530–680 нм.

В табл. 37 – 40 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности разработанных магнитомягких ферритов от размера частиц карбонильного железа в количестве 0,02 % масс.

Таблица 37 – Влияние размера частиц карбонильного железа на процесс РТС ферритовой керамики  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Размер частиц		Без примеси карбонильного железа	1 - 5 мкм	560-700 нм	420-550 нм	320-400 нм
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	С предварительным синтезом шихты	120-130	118-127	114-122	109-116	102-110
	Без предварительного синтеза шихты	124-131	121-129	116-119	111-117	106-117

Таблица 38 – Влияние размера частиц карбонильного железа на процесс РТС ферритовой керамики  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{0,038}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1200^{\circ}C$ )

Размер частиц		Без примеси карбонильного железа	1 - 5 мкм	560-700 нм	420-550 нм	320-400 нм
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	С предварительным синтезом шихты	120-130	117-126	114-121	109-115	102-109
	Без предварительного синтеза шихты	125-132	119-127	116-123	111-116	110-115

Таблица 39 – Влияние размера частиц карбонильного железа на процесс РТС ферритовой керамики  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$  ( $T_{сп} = 1200^{\circ}C$ )

Размер частиц		Без примеси карбонильного железа	1 - 5 мкм	560-700 нм	420-550 нм	320-400 нм
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	С предварительным синтезом шихты	115-119	113-117	107-111	105-106	98-103
	Без предварительного синтеза шихты	118-123	116-119	111-115	109-114	108-112

Таблица 40 – Влияние размера частиц карбонильного железа на процесс РТС ферритовой керамики  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1200^{\circ}C$ )

Размер частиц		Без примеси карбонильного железа	1 - 5 мкм	560-700 нм	420-550 нм	320-400 нм
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	С предварительным синтезом шихты	110-114	108-112	104-107	99-103	94-97
	Без предварительного синтеза шихты	116-119	113-116	110-114	108-111	107-111

Как видно из представленных в табл. 37 – 40 данных, наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики показывает присутствие карбонильного железа с

размером наночастиц 320-400 нм. Использование 0,02% такой легирующей примеси позволяет уменьшить требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТС на 15%. Таким образом, карбонильное железо с размером частиц 320-400 нм является более активной легирующей добавкой по сравнению с механоактивированным оксидом висмута [131].

Использовалось карбонильное железо ГОСТ 13610-79 марки «ЖКВ» со средним размером частиц 376 нм. Результаты исследований показали, что карбонильное железо позволяет на 12-15% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

В табл. 41 – 44 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности разработанных магнитомягких ферритов, полученных с предварительным синтезом шихты, от содержания карбонильного железа. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным на 5 образцах.

Таблица 41 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и индукцию насыщения ферритовой керамики  $Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{0,127}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1200^{\circ}C$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	125-130	115-119	106-111	102-110	103-111	112-119
Индукция насыщения в поле 240 А/м, Вм, Тл	0,30	0,31	0,34	0,35	0,34	0,32

Таблица 42 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{0,038}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1200^{\circ}C$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	120-130	117-124	108-114	102-109	103-115	113-117
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1962	1998	2107	2249	2234	2128

Таблица 43 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики  $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	115-119	111-115	100-106	98-103	100-105	108-111
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1843	1974	2001	2128	2124	1999

Таблица 44 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	110-114	108-110	99-106	97-102	98-103	104-107
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	578	597	624	639	629	598

Как видно из представленных в табл. 41 – 44 данных, наилучшие результаты для РТС и уровень параметров магнитомягкой ферритовой керамики достигается при введении 0,02% масс. карбонильного железа.

В табл. 45 – 48 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности разработанных магнитомягких ферритов, полученных без предварительного синтеза шихты, от содержания карбонильного железа. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным по 5 образцам.

Таблица 45 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и индукцию насыщения ферритовой керамики, изготовленной без предварительного синтеза шихты  $Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{0,127}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1250^{\circ}C$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	129-135	119-123	112-117	109-113	107-112	112-119
Индукция насыщения в поле 240 А/м Вм, Тл	0,30	0,31	0,33	0,34	0,35	0,33

Таблица 46 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики, изготовленной без предварительного синтеза шихты  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{0,038}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1250^{\circ}C$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	123-131	119-126	113-118	110-114	109-113	111-116
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1929	1971	2047	2184	2204	2137

Таблица 47 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики, изготовленной без предварительного синтеза шихты  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$  ( $T_{сп} = 1250^{\circ}C$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	118-122	117-120	109-114	104-108	100-106	107-112
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	1802	1935	1971	2078	2103	2078

Таблица 48 – Влияние содержания карбонильного железа на процесс РТС и начальную магнитную проницаемость ферритовой керамики, изготовленной без предварительного синтеза шихты  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  ( $T_{сп} = 1250^{\circ}C$ )

Содержание карбонильного железа, % масс	0	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04
Требующееся для полной готовности феррита минимальное время РТ-спекания, мин	114-117	111-115	105-110	102-107	99-104	103-108
Начальная магнитная проницаемость, $\mu$	567	586	608	619	624	617

Как видно из представленных в табл. 45 – 48 данных, наилучшие результаты для РТС и уровень параметров магнитомягкой ферритовой керамики достигается при введении 0,03% масс. карбонильного железа.

Механизм активации процесса РТ-спекания ферритовой керамики состоит в следующем. Известно, что карбонильное железо характеризуется способностью интенсивно поглощать электромагнитную энергию. При воздействии быстрых электронов разогрев образцов ферритовой керамики в местах нахождения наночастиц карбонильного железа происходит интенсивнее за счет усиленного поглощения энергии. Это приводит к активации процесса спекания.

Использование в настоящей работе наночастиц карбонильного никеля для ферритовой керамики  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$  не позволило получить воспроизводимых результатов по активации процесса спекания ферритов данного химического состава.

#### Выводы по главе 4

1. Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) в Mn-Zn-феррите марки 2000НМ позволяет на 5-10 % увеличить магнитную индукцию и на 5-7 % магнитную проницаемость.

2. Максимальная плотность и магнитная индукция в Mn-Zn-феррите и Ni-Zn-феррите достигается при введении в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония.

3. Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) в Mn-Zn-феррите марки 2500НМС2 позволяет на 5-10 % увеличить магнитную индукцию и на 7-9 % снизить магнитные потери.



4. Увеличение содержания оксида железа на 0,08 форм. ед. в Ni-Zn-феррите марки 2000НН позволяет на 5-10 % увеличить магнитную проницаемость и в 2-3 раза диэлектрическую проницаемость указанного феррита, что смещает в область низких частот кривую поглощения электромагнитного излучения.

5. Максимальная плотность и начальная магнитная проницаемость в Mg-Zn-феррите марки 600НН достигается при введении 0,4 % масс. цитрата триэтаноламмония.

6. Результаты исследований показали, что механоактивация порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  позволяет на 7-12% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов-шпинелей до их полной готовности.

7. Наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритообразующих оксидов, получены при введении механо-активированного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в количестве 0,05 % масс.

8. Наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики показывает присутствие 0,03% масс. карбонильного железа с размером наночастиц 320-400 нм.

9. Результаты исследований показали, что карбонильное железо позволяет на 12-15% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

## ГЛАВА 5

### ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ РТС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОМЯГКОЙ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

#### 5.1 Влияние времени и температуры радиационно-термического спекания на радиопоглощающие свойства Mg-Zn-феррита

Технология Mg-Zn-феррита включает смешивание ферритообразующих оксидов магния, цинка и железа, синтез ферритового порошка из полученной смеси в печах в воздушной среде прокалкой смеси исходных оксидов в интервале температур 900 – 980°C, измельчение синтезированной шихты с введением оксида меди и карбоната кальция до размеров частиц 1 – 3 мкм, введение поливинилового спирта в качестве связки и гранулирование полученной измельченной смеси, формование сырых заготовок в виде пластин из гранулированного ферритового порошка прессованием, высокотемпературное спекание заготовок в воздушной среде при 1290 – 1350°C и дальнейшее естественное охлаждение на воздухе до комнатной температуры.

Уменьшение времени спекания и энергозатрат, повышение радиопоглощения достигается тем, что нагревание пластин до температуры спекания и спекание проводят проникающим электронным пучком, спекание ведут при температуре 1000 – 1200°C в течение 90 – 120 мин, по окончании спекания охлаждение от температуры спекания до комнатной температуры ведут на воздухе путем естественного охлаждения ячейки для радиационно-термического спекания [132].

Кольцевые заготовки K16×7×6, полученные прессованием под давлением 200 МПа, после сушки до влажности менее 0,5% масс, подвергались радиационно-термической обработке путем воздействия быстрыми электронами энергии 6 МэВ, значение тока в импульсе 500 мА, частота следования импульсов 250 Гц. Минимальное время РТ-спекания определялось, исходя из обеспечения плотности феррита не менее 95% от теоретической плотности.

В таблице 49 – 50 представлены результаты зависимости времени РТС, требующегося для полной готовности магний-цинковых ферритов, содержащих марганец, от времени и температуры спекания. Для сравнения приведены данные по ферритам, полученным известным способом спекания в туннельной печи. Измерения коэффициента ослабления отраженного сигнала проводились на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи «Обзор-103», сопряженного с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Образцы помещались в коаксиальную измерительную ячейку сечением 16,00×6,95

мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом и включенную в режим измерения ослаблений. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным на 5 образцах.

Таблица 49 – Влияние времени РТ-спекания на радиопоглощающие свойства феррита  $Mg_{0,404}Mn_{0,160}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  ( $T_{сп}=1100^{\circ}C$ )

		Обычное спекание	РТ-спекание				
t, мин		240	80	90	105	120	130
Коэффициент ослабления отраженного сигнала по мощности, дБ при частоте, МГц	10	7	9	15	16	16	14
	20	9	12	16	17	16	13
	30	11	14	17	17	18	14
		прототип	выход за пределы	согласно изобретению	согласно изобретению	согласно изобретению	выход за пределы

Как видно из представленных в таблице 49 данных, наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности феррита сигнала достигаются при РТ-обработке в течении 105 мин. При выходе за предел изобретения менее 90 минут параметры заметно снижаются, что объясняется недостаточной плотностью спеченных ферритов, а увеличение времени обработки более 120 минут приводит к заметному росту зерен и вторичной рекристаллизации при спекании, что также ухудшает свойства феррита. Процесс РТ-спекания

позволяет активировать массоперенос на всех стадиях спекания, что значительно снижает длительность спекания, обеспечивает увеличение уровня электромагнитных свойств.

Таблица 50 – Влияние температуры РТ-спекания на радиопоглощающие свойства феррита  $Mg_{0,404}Mn_{0,160}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  ( $T_{сп}=1100^{\circ}C$ )

		Обычное спекание	РТ-спекание				
Температура спекания, $^{\circ}C$		1200	950	1000	1100	1200	1250
Коэффициент ослабления отраженного сигнала по мощности, дБ при частоте, МГц	10	6	8	14	16	15	12
	20	9	10	15	16	15	13
	30	9	11	16	17	17	14
		прототип	выход за пределы	согласно изобретению	согласно изобретению	согласно изобретению	выход за пределы

Как видно из представленных в таблице 50 данных, наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности феррита сигнала достигаются при РТ-обработке 1100°C. При выходе за предел изобретения менее 1000°C параметры заметно снижаются, что объясняется недостаточной плотностью спеченных ферритов, а увеличение температуры более 1200°C приводит к снижению свойств, по-видимому, за счет понижения магнитной проницаемости.

Процесс РТ-спекания позволяет активировать массоперенос на всех стадиях спекания, что значительно снижает температуру спекания, обеспечивает увеличение уровня электромагнитных свойств.

## **5.2 Влияние режимов охлаждения после радиационно-термического спекания на радиопоглощающие свойства Mg-Zn-феррита**

В таблице 51 представлены влияние режимов охлаждения после РТ-спекания при 1100°C в течение 105 мин, требующегося для полной готовности магний-цинковых ферритов, содержащих марганец, с последующим охлаждением после заданной температуры в среде азота на их радиопоглощающие свойства. Для сравнения приведены данные, по ферритам, полученным известным способом спекания в туннельной печи при 1200°C 105 мин. Измерения коэффициента ослабления отраженного сигнала проводились на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи «Обзор-103», сопряженного с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Образцы помещались в коаксиальную измерительную ячейку сечением 16,00×6,95 мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом и включенную в режим измерения ослаблений. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным на 5 образцах [133].

Как видно из представленных в таблице 51 данных, наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности феррита сигнала достигаются при РТ-обработке с последующим охлаждением в среде азота с температуры 875°C. Охлаждение в среде азота в интервале 850 – 900°C приводит к восстановлению части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате возрастает диэлектрическая проницаемость феррита в интервале частот 10 – 30 МГц, что способствует процессам поглощения электромагнитных волн в данном диапазоне частот. При выходе за предел изобретения менее 850°C параметры заметно снижаются, что объясняется недостаточной степенью восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . При выходе за предел изобретения более 900°C ухудшение параметров объясняется избыточным

восстановлением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Процесс РТ-спекания с охлаждением в инертной среде обеспечивает увеличение уровня электромагнитных свойств.

Таблица 51 – Влияние режимов охлаждения после РТ-спекания на радиопоглощающие свойства феррита  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,160}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $t=105$  мин)

		Обычное спекание 1200°C	РТ-спекание				
Температура начала подачи азота, °C			800	850	875	900	950
Коэффициент ослабления отраженного сигнала по мощности, дБ при частоте, МГц	10	6	12	17	19	19	16
	20	9	13	18	20	19	16
	30	9	14	17	19	18	14
		прототип	выход за пределы	согласно изобретению	согласно изобретению	согласно изобретению	выход за пределы

Таблица 52 – Влияние режимов охлаждения после РТ-спекания на радиопоглощающие свойства феррита  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,160}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $t=105$  мин)

		Обычное спекание 1200°C	РТ-спекание				
Температура начала подачи аргона, °C			800	850	875	900	950
Коэффициент ослабления отраженного сигнала по мощности, дБ при частоте, МГц	10	6	13	18	19	19	17
	20	9	13	19	20	19	16
	30	9	14	18	19	18	16
		прототип	выход за пределы	согласно изобретению	согласно изобретению	согласно изобретению	выход за пределы

В таблице 52 представлены влияние режимов охлаждения после РТ-спекания при 1100°C в течение 105 мин, требующегося для полной готовности магний-цинковых ферритов, содержащих марганец, с последующим охлаждением после заданной температуры в среде аргона на их радиопоглощающие свойства. Для сравнения приведены данные, по ферритам, полученным известным способом спекания в туннельной печи при 1200°C 105 мин. Измерения коэффициента ослабления отраженного сигнала проводились на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи «Обзор103», сопряженного с

компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Образцы помещались в коаксиальную измерительную ячейку сечением 16,00×6.95 мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом и включенную в режим измерения ослаблений. Значения электромагнитных параметров получены по усредненным данным на 5 образцах.

Как видно из представленных в таблице 52 данных, наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности феррита сигнала достигаются при РТ-обработке с последующим охлаждением в среде аргона с температуры 875°C. Охлаждение в среде аргона в интервале 850 – 900°C приводит к восстановлению части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате возрастает диэлектрическая проницаемость феррита в интервале частот 10 – 30 МГц, что способствует процессам поглощения электромагнитных волн в данном диапазоне частот. При выходе за предел изобретения менее 850°C параметры заметно снижаются, что объясняется недостаточной степенью восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . При выходе за предел изобретения более 900°C ухудшение параметров объясняется избыточным восстановлением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Процесс РТ-спекания с охлаждением в инертной среде обеспечивает увеличение уровня электромагнитных свойств.

### **Выводы по главе 5**

1. Наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности Mg-Zn-феррита сигнала достигаются при РТ-обработке в течение 105 мин.
2. Процесс РТ-спекания позволяет активировать массоперенос на всех стадиях спекания, что значительно снижает длительность спекания, обеспечивает увеличение уровня электромагнитных свойств.
3. Наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности Mg-Zn-феррита сигнала достигаются при РТ-обработке 1100°C.
4. Наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности Mg-Zn-феррита сигнала достигаются при РТ-обработке с последующим охлаждением в среде азота или аргона с температуры 875°C.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны основы технологии радиационно-термического спекания поликристаллических ферритов-шпинелей марок 2000НМ, 2000НН и 600НН. Для указанных ферритов показана высокая временная- и энергоэффективность технологии РТС по сравнению с керамической технологией.

2. Впервые проведены комплексные исследования кристаллической и магнитной структуры, физических свойств и параметров петли магнитного гистерезиса поликристаллических ферритов-шпинелей трех промышленных составов (2000НМ, 2000НН, 600НН), полученных методом радиационно-термического спекания.

3. Установлено, что увеличение температуры РТС магнитомягких ферритов-шпинелей 2000НМ, 2000НН и 600НН с 1100 °С до 1400 °С приводит к росту их магнитной индукции и магнитной проницаемости и уменьшению коэффициента прямоугольности и коэрцитивной силы.

4. Проведенные исследования позволили получить оптимальные химические составы поликристаллических ферритов-шпинелей следующих марок:  $\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{0,127}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (2000НМ),  $\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{0,038}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (2500НМС2),  $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$  (2000НН),  $\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,148}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (600НН).

5. Показано, что максимальная плотность поликристаллических ферритов-шпинелей достигается при введении 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония в качестве ПАВ, что обеспечивает максимальный уровень магнитной проницаемости.

6. Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. в Mn-Zn-феррите марки 2000НМ (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) позволяет на 5-10 % увеличить магнитную индукцию и на 5-7 % магнитную проницаемость.

7. Увеличение содержания оксида железа в Ni-Zn-феррите марки 2000НН на 0,08 форм. ед. позволяет на 5-10 % увеличить магнитную проницаемость и в 2-3 раза диэлектрическую проницаемость указанного феррита, что смещает в область низких частот кривую поглощения электромагнитного излучения.

8. Показано, что добавление карбонильного железа с размером частиц 320-450 нм в качестве легирующей добавки в количестве 0,01-0,03 форм. ед. позволяет на 12 – 15 % уменьшить время радиационно-термического спекания магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

9. Показано, что добавление предварительно механоактивированной в течение 25-50 мин легкоплавкой добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в качестве легирующей примеси в количестве 0,01-0,03 форм. ед. позволяет уменьшить время радиационно-термического спекания магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

10. Разработаны энергоэффективные способы получения методом радиационно-термического спекания ферритовых изделий на основе поликристаллических ферритов-шпинелей 2000НМ, 2000НН, 600НН (патент РФ № 2536022, патент РФ № 2548345).

11. Разработаны энергоэффективные способы спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов (патент РФ № 2536151, патент РФ № 2537344).



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Михайлова М.М., Филиппов В.В. и Муслаков В.П., Магнитомягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры: Справочник / Под ред. А.Е. Оборонко, Москва: Радио и связь, 1983.
- [2] Летюк Л.М., Костишин В.Г. и Гончар А.В., Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники, Москва: МИСиС, 2005.
- [3] Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д. и Летюк Л.М., Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов, Москва: Металлургия, 1977.
- [4] Смит Я. и Вейн Х., Ферриты, Москва, 1962.
- [5] Гуденаф Д., Магнетизм и химическая связь, Москва, 1972.
- [6] Журавлев Г.И., Химия и технология ферритов, Ленинград: Химия, 1970.
- [7] Крупичка С., Физика ферритов и родственных им магнитных окислов, Москва: Мир, 1976.
- [8] Ерастова А.П., Духовская Е.Л. и Саксонов Ю.Г., «Кристаллическая структура ферритов и зависимые магнитные свойства,» *Обзоры по электронной технике. Сер: Материалы*, № 7 (216), p. 48, 1974.
- [9] Шольц Н.Н. и Пискарев К.А., Ферриты для радиочастот, Москва: Энергия, 1966.
- [10] Харинская М., «Микроволновые ферриты,» *Электроника НТБ*, № 1, pp. 24-27, 2000.
- [11] Kostishin V.G., Vergazov R.M., Andreev V.G., Bibikov S.B., Morchenko A.T., Kaneva I.I. and Maiorov V.R., "Influence of technological factors on dielectric permeability and radio-wave absorbing characteristics of nickel-zinc ferrites," *Russian Microelectronics*, vol. 41, no. 8, pp. 469-473, 2012.
- [12] Анциферов В.Н., Летюк Л.М., Андреев В.Г., Дубров А.Н., Гончар А.В., Костишин В.Г. и Сатин А.И., Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Материаловедение поликристаллических ферритов., Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
- [13] Журавлев Г.И., Голубков Л.А. и Стразова Т.А., «Основные типы микроструктуры ферритов и их реализация,» *Порошковая металлургия*, № 6, pp. 68-73, 1990.
- [14] Бабичев Э.А., Летюк Л.М. и Нифонтов В.А., Технология производства ферритовых изделий, Москва: Высшая школа, 1978.
- [15] Канева И.И., Подгорная С.В. и Андреев В.Г., Технология материалов магнитоэлектроники. Лабораторный практикум, Москва: МИСиС, 2012.
- [16] Горбунов Н.Д. и Матвеев Г.А., Ферриты, магнитодиэлектрики. Справочник, Москва: Советское радио, 1968.
- [17] Биктяков Р.М., Гаскаров Д.В. и Звороно Ю.С., Стабильность свойств ферритов (Анализ физических свойств при внешних воздействиях, прогнозирование. Элементы проектирования.), Москва: Советское радио, 1974.
- [18] Костишин В.Г., Канева И.И., Андреев В.Г., Николаев А.Н. и Волкова Е.И., «Исследование возможности получения феррита марки 2000НМ по короткой технологической схеме,» *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, № 1 (61), pp. 23-27, 2013.
- [19] Прилипко Ю.С., «Влияние среды спекания на свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца и марганец-цинковых ферритов,» *Порошковая металлургия*, № 12, pp. 70-76, 2009.
- [20] Kiselev B.G., Kostishin V.G., Komlev A.S. and Lomonosova N.V., "Substantion of economic advantages of technology of radiation-thermal agglomeration of ferrite ceramics," *Tsvetnye Metally*, vol. 2015, no. 4, pp. 7-11, 2015.

- [21] **Комлев А.С., «Сравнение классической керамической технологии с радиационно-термической технологией получения ферритовой керамики,» *Таврический научный обозреватель*, т. 12, № 17, 2015.**
- [22] Гальцева О.В., Твердофазный синтез литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов, Томск: Кандидатская диссертация, 2009.
- [23] Васендина Е.А., Радиационно-термический синтез легированных литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов, Томск: Кандидатская диссертация, 2011.
- [24] Гынгазов С.А., Радиационно-термическая активация диффузионного массопереноса в оксидной керамике, Томск: Диссертация доктора технических наук, 2011.
- [25] **Комлев А.С., «Физическая модель радиационно-термической технологии получения ферритовой керамики,» *Таврический научный обозреватель*, т. 12, № 17, 2015.**
- [26] Хенли Э. и Джонсон Э., Радиационная химия. Пер. с англ., Москва: Атомиздат, 1974.
- [27] Стародубцев С.В. и Романов А.М., Прохождение заряженных частиц через вещество, Ташкент: Фан, 1962.
- [28] Чарлзби А., Ядерные излучения и полимеры, Москва: Изд-во иностр. лит., 1962.
- [29] Bakker C. и Segre E., *Phys. Rev.*, т. 81, р. 489, 1951.
- [30] Баранов В.Ф., Дозиметрия электронного и бета-излучения, Москва: Изд. МИФИ, 1969.
- [31] Глухих В.А., Альбертинский Б.И. и Гусев С.А., «Основы технологического воплощения радиационно-химического способа получения цементного клинкера,» *Цемент*, т. 11, pp. 9-10, 1976.
- [32] Э. Серге, Экспериментальная ядерная физика. Т.1. Пер. с англ., Москва: Изд-во иностр. лит., 1955.
- [33] Spencer L. , *Phys.Rev.*, т. 98, р. 1507, 1955.
- [34] S. L., Energy Dissipation by Fast Electrons. N.B.S. Monography 1., Washington, 1959.
- [35] Анненков Ю.М., Франгульян Т.С. и Возняк А.В., «Радиационно-ускоренное спекание порошков,» *Порошковая металлургия*, № 8, pp. 15-17, 1991.
- [36] Kniedler M. и Silverman J., In: Large radiation sources for industrial processes, Vienna: IAEA, 1969.
- [37] Nakai J., *Japan J. Phys*, т. 2, 1963.
- [38] Ainiger H. и Hubeny H., *Atomkernenergie*, т. 10, р. 479, 1965.
- [39] Антонов В.М., Дозиметрия больших доз, Ташкент: Фан, 1966.
- [40] Беляков А.Н., Дозиметрия больших доз, Ташкент: Фан, 1966.
- [41] Под ред. Дж. Хайна и Г. Браунелла, Радиационная дозиметрия, М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- [42] Радзиевский Г.Б. и Осанов Д.П., В кн.: Вопросы дозиметрии и защиты от излучений. Под ред. Л.Р. Кимеля. Вып. 3., М.: Атомиздат, 1964.
- [43] Гадзиевский Г.Б. и Осанов Д.П., В кн.: Вопросы дозиметрии и защиты от излучений. Под ред. Л.Р. Кимеля. Вып. 6., М.: Атомиздат, 1967.
- [44] Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Убизский С.Б., Шпотюк О.И., Черный Е.А., Вакив Н.М. и Мокрицкий В.А., Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. / Под ред. проф. Мартовского, Львов: Свет, 1994.
- [45] Винецкий В.Л. и Холодарь Г.А., Радиационная физика полупроводников, Киев: Наукова думка, 1979.
- [46] Лущик Ч.Б. и Лущик А.Ч., Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах, Москв: Наука, 1989.

- [47] Ляпидевский В.К., Методы детектирования излучений, Москва: Энергоатомиздат, 1987.
- [48] Лущик Ч.Б., Витол И.К. и Эланго М.А., «Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах,» *Успехи физ. наук*, т. 1226, № 2, pp. 223-251, 1977.
- [49] В. М., «Methods of Computational Physics,» *Acad. Press*, т. 1. N. Y., 1963.
- [50] Клингер М.И., Лущик Ч.Б. и Машовец Т.В., «Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений,» *Успехи физ. наук*, т. 147, № 3, pp. 523-558, 1985.
- [51] Зейтц Ф.О., «О нарушении порядка в твердых телах под действием быстрых тяжелых частиц,» в *Действие излучений на полупроводники и изоляторы*, Москва, Изд-во иностранной литературы, 1954, pp. 10-24.
- [52] Зайковская М.А., Каримов М. и Хакимов З.М., Физические свойства облученного кремния, Ташкент: ФАН, 1987.
- [53] Болтакс Б.И., Машовец Т.В. и Орлов А.П., Точечные дефекты в твердых телах, Москва: Мир, 1979.
- [54] Антонов В.М., Дозиметрия больших доз, Ташкент: Фан, 1966.
- [55] Емцев В.В. и Машовец Т.В., Примеси и точечные дефекты в полупроводниках, Москва: Радио и связь, 1981.
- [56] Силинь А.Р. и Трухин А.Ч., Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>, Рига: Зинатне, 1985.
- [57] Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Москва: Мир, 1986.
- [58] Mc. Kinley W.A. и Feschbach H., «The Coloumb Scattering of Relativistic Electrons by Nuclei,» *Phys. Rev.*, т. 74, № 12, pp. 1759-1763, 1948.
- [59] Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М. и Черняев Т.П., Радиационные дефекты и набухание металлов, Киев: Наукова думка, 1988.
- [60] Томпсон М., Дефекты и радиационные повреждения в металлах, Москва: Мир, 1971.
- [61] Кинчин Г.Н. и Пиз Р.С., «Смещение атомов в твердых телах действием излучения,» *Успехи физ. наук*, т. 60, № 4, pp. 590-615, 1956.
- [62] Канимов Б.К., *Радиационно-термическая активация диффузионно-контролируемых твердофазовых реакции: автореф. дис. канд. хим. наук*, Новосибирск: Б.К. Канимов, 1991.
- [63] Карагедов Г.Р., Коновалова Е.А. и Грибков О.С., «Влияние предыстории реагентов и условий проведения реакции на кинетику синтеза пентаферрита лития,» *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, т. 27, № 2, pp. 365-369, 1991.
- [64] Гришаев В.В., Ерастова А.П. и Лебедь Б.М., «Радиационная гомогенизация ферритовых порошков,» *Электрон. техника. Материалы*, № 10, pp. 32-36, 1983.
- [65] Полянская О.А., Грибков О.С. и Ткаченко Е.В., «Синтез Ba<sub>2</sub>SrWO<sub>6</sub> в реакциях твердофазового взаимодействия,» *Изв. СО АН СССР*, № 4, pp. 80-84, 1988.
- [66] Анненков Ю.М., Основы электротехнологий. Учебное пособие, Томск: ТПУ, 2005.
- [67] Oen O.S. and Holmes D.K., "Cross section for atomic displacements in solids by gamma rays," *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 8, pp. 1289-1295, 1959.
- [68] Гегузин Я.Е., Физика спекания, Москва: Наука, 1967.
- [69] Семкин Б.В. и Курец В.И., Электроимпульсные технологии, 1998.
- [70] Суржигов А.П., Пешев В.В., Притулов А.М. и Гынгазов С.А., «Зернограничная диффузия кислорода в поликристаллических ферритах,» *Известия вузов. Физика*, № 5, pp. 64-69, 1999.

- [71] Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А. и Лысенко Е.Н., «Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах,» *Перспективные материалы*, № 6, pp. 90-94, 1999.
- [72] Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Гынгазов С.А. и Франгульян Т.С., «Определение коэффициентов диффузии кислорода в поликристаллических литий-титановых ферритах,» *Изв. вузов. Физика*, № 10, pp. 59-66, 2002.
- [73] Лысенко Е.Н., Радиационно-термическая активация диффузии кислорода в поликристаллических литий-титановых ферритах, Томск: Диссертация кандидата наук, 2003.
- [74] Лысенко Е.Н., Васендина Е.А., Власова В.А., Соколовский А.Н., Кондратюк А.А. и Гальцева О.В., «Намагниченность порошковой смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , ферритизованной в пучке ускоренных электронов,» *Известия ВУЗов, Физика*, № №1/3, pp. 71-74, 2000.
- [75] Усманов Р.У., Формирование структуры и магнитных свойств поликристаллических литий-титановых ферритов при радиационно-термическом воздействии, Томск: Диссертация кандидата наук, 2005.
- [76] Шабардин Р.С., Разработка технологии радиационно-термического спекания литий-титановой ферритовой керамики, Томск: Диссертация кандидата наук, 2004.
- [77] Анциферов В.Н., Костишин В.Г. и др., Проблемы порошкового материаловедения. Часть V. Технология производства порошковых ферритовых материалов/Под ред. акад. РАН В.Н. Анциферова, Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
- [78] **Комлев А.С., «Ускорители электронов для радиационно-термической технологии получения ферритовой керамики,» *Таврический научный обозреватель*, т. 12, № 17, 2015.**
- [79] Bezuglov V.V., "Proc. of RUPAC 2012," in *Beam extraction system for industrial electron accelerator ILU-14*, Saint-Petersburg, 2012.
- [80] Salimov R.A., Cherepkov V.G. and Golubenko J.I., "DC high power electron accelerators of ELV-series: status, development, applications," *Radiation Physics and Chemistry*, no. 57, pp. 661-665, 2000.
- [81] Безуглов В.В., Методика расчета и конструирования выпускных устройств для импульсных ускорителей электронов серии ИЛУ, Новосибирск: Препринт ИЯФ 2008-023, 2008.
- [82] Безуглов В.В., Брызгин А.А., Власов А.Ю., Воронин Л.А., Панфилов А.Д., Радченко В.М., Ткаченко В.О. и Штарклев Е.А., «Промышленные ускорители электронов ИЛУ для стерилизации медицинских изделий и обработки пищевых продуктов,» *Письма в ЭЧАЯ*, т. 13, № 7 (205), pp. 1581-1585, 2016.
- [83] Ауслендер В.Л., «Импульсный высокочастотный линейный ускоритель электронов ИЛУ-10,» *Вести "Радтех-Евразия"*, № 1 (11), pp. 94-97, 2002.
- [84] Auslender V.L., "ILU-type electron accelerator for industrial technologies," *Nuclear Instruments and Methods in Physical research*, no. 89, pp. 46-48, 1994.
- [85] Ауслендер В.Л., Безуглов В.В., Брызгин А.А., Воронин Л.А., Горбунов В.А., Коробейников М.В., Нехаев В.Е., Панфилов А.Д., Подобаев В.С., Ткаченко В.О., Тувик А.А. и Факторович Б.Л., «Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства института ядерной физики им. Будкера,» *Вестник НГУ. Серия: Физика*, т. 1, № 2, 2006.
- [86] Ауслендер В.Л., Безуглов В.В. и Брызгин А.А., «Ускорители электронов серии ИЛУ и их использование в радиационно-технологических процессах,» *Вопр. атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация*, № 58, pp. 78-85, 2004.
- [87] Auslender V.L., "Bremsstrahlung Converters for Powerful Industrial Electron Accelerators,"

*Rad. Phys. Chem.*, vol. 71, pp. 297-299, 2004.

- [88] Ауслендер В.Л., Брызгин А.А. и Воронин Л.А., «Ускорители электронов серии ИЛУ и их применение в промышленности и медицине,» *Сборник докладов Одиннадцатого международного совещания по применению ускорителей заряженных частиц в промышленности и медицине*, pp. 78-81, 2005.
- [89] Ауслендер В.Л., Бехтенов Е.А. и Брызгин А.А., «Сборник докладов Десятого международного совещания по применению ускорителей заряженных частиц в промышленности и медицине,» в *Ахроматическая система поворота пучка электронов на 90 градусов в ускорителе ИЛУ-10*, Москва, 2001.
- [90] Ауслендер В.Л., Брызгин А.А., Воронин Л.А. и Глаголев Г.Б., «Импульсные высокочастотные линейные ускорители электронов ИЛУ,» *Наука - производству*, № 7, pp. 11-17, 2003.
- [91] Бублей А.В., Куксанов Н.К. и Долгополов В.Е., «Запуск системы четырехстороннего облучения электронами кабельных и трубчатых изделий,» *Электротехника*, № 3, pp. 24-29, 2004.
- [92] Лебедев А.Н. и Шальнов А.В., *Основы физики и техники ускорителей*, Москва: Энергоатомиздат, 1991.
- [93] Суржигов А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. и Шабардин Р.С., «Способ измерения максимальной температуры объекта при нагревании его облучение электронным пучком». Россия Патент 2168156, 15 11 1999.
- [94] Серьезнов А.Н. и Цаплинко М.П., *Методы уменьшения влияния помех в термоэлектрических цепях*, Москва: Энергия, 1968.
- [95] Грибок Н.И., Дорожовец М.М., Зорий В.И. и Пуцыло В.И., «Цифровой измеритель температуры». Патент А.С. СССР 1062534, 1983.
- [96] Шевчук В.В., «Способ подавления помех в цепях термодпар, термодпара и способ ее изготовления». Россия Патент 2267189, 2005.
- [97] Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Панина Л.В., Комлев А.С., Юданов Н.А., Адамцов А.Ю., Николаев А.Н. и Андреев В.Г., «Структура и свойства MnZn-ферритовой керамики, полученной методом радиационно-термического спекания,» *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*, № 2, pp. 053-059, 2013.
- [98] Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Коровушкин В.В., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Морченко А.Т., Комлев А.С., Адамцов А.Ю. и Николаев А.Н., «Получение магнитомягких ферритов марки 200НН методом радиационно-термического спекания из предварительно ферритизированной шихты и из шихты без ферритизации,» *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия*, № 2, pp. 008-018, 2013.
- [99] Костишин В.Г., Андреев В.Г., Канева И.И., Панина Л.В., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Комлев А.С. и Николаев А.Н., «Получение методом радиационно-термического спекания Mg-Zn-ферритов с уровнем свойств NiZn-феррита марки 600НН,» *Известия Юго-Западного государственного университета*, № 5(50), pp. 228-235, 2013.
- [100] Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Бибииков С.Б., Подгорная С.В. и Морченко А.Т., «Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель-цинковых ферритов,» *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, № 4, pp. 18-21, 2010.
- [101] Гортер Е.В., «Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов,» *Успехи физических наук*, № 10, pp. 279-346, 1955.
- [102] Горелик С.С., Добаткин С.В. и Капуткина Л.М., Рекристаллизация металлов и сплавов,

Москва: МИСиС, 2005.

- [103] Горелик С.С., Бабич Э.А. и Летюк Л.М., Формование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации, Москва: Металлургия, 1984.
- [104] Канева И.И., Крутогин Д.Г. и Летюк Л.М., Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники, Москва: МИСиС, 2005.
- [105] **Kostishyn V.G., Komlev A.S., Korobeynikov M.V., Bryazgin A.A., Shvedunov V.I., Timofeev A.V. and Mikhailenko M.A., "Effect of temperature mode of radiation-thermal sintering the structure and magnetic properties of Mn-Zn-ferrites," *Journal of Nano- and Electronic Physics* , vol. 7, no. 4, p. 04044(4pp), 2015.**
- [106] Анциферов В.Н., Андреев А.Г. и Гончар А.В., Проблемы порошкового материаловедения. Ч.III. Реология дисперсных систем в технологии функциональной магнитной керамики, Екатеринбург: Уро РАН, 2003.
- [107] Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А. и Коваль Н.Н., «Индуктированные сильнотонким импульсным пучком низкоэнергетических электронов структурно-фазовые изменения в приповерхностных слоях корундо-циркониевой керамики,» *Перспективные материалы* , № 3, pp. 64-70, 2008.
- [108] Суржиков А.П. и Притулов А.М., Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики, Москва: Энергоатомиздат, 1998.
- [109] Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Мельников А.Г., Коваль Н.Н. и Девятков В.Н., «Модифицирование свойств циркониевой керамики сильноточным пучком низкоэнергетических электронов,» *Перспективные материалы*, № 6, pp. 58-64, 2006.
- [110] **Костишин В.Г., Комлев А.С., Коробейников М.В., Брызгин А.А., Шведун В.И., Коровушкин В.В. и Тимофеев А.В., «Получение Mg-Zn-ферритовой керамики марки 600НН методом радиационно-термического спекания,» *Таврический научный обозреватель*, № 4, pp. 1-7, 2015.**
- [111] **Костишин В.Г., Комлев А.С., Коробейников М.В., Брызгин А.А. и Тимофеев А.В., «Получение Ni-Zn-ферритовой керамики марки 2000НН методом радиационно-термического спекания,» *Таврический научный обозреватель*, № 4, pp. 1-7, 2015.**
- [112] Globus A., "Influence des dimensions des parois sur la permeability," *C.r.Acad.Sci.*, vol. 255, no. 15, pp. 1709-1711, 1962.
- [113] Globus A., "Some physical consideration about the domain wall sire. Theory of magnetization mechanisms," *J. Phys*, vol. 38, no. 4, pp. 1-15, 1977.
- [114] Kersten M., "Reversible and irreversible Magnetisierungsänderungen langs der Hystereschleife," *Zangew. Phys*, vol. 7, no. 8, pp. 397-407, 1955.
- [115] Kersten M. , "Zur Wirkung der Versetzungen auf die Anfangpermeabilitat Von Nickel in rekristallisierten und in plastisch verformten," *Ann. Physik*, vol. 20, no. 16, pp. 337-344, 1957.
- [116] Neel L., "Defauts ponetuels dans les Solides ferromagnetiques et ordre directionnel," *J. Phys.*, vol. 24, no. 7, pp. 513-516, 1963.
- [117] Neel L., "Energie magnetocristalline d'un macrocristal subdivise on cristallites guadretiques," *C.r.Acad.Sci.*, vol. 257, no. 20, pp. 2917-2921, 1963.
- [118] Гудинаф Д.Ж., Интерпретация доменных фигур на сплавах висмут-марганец и железо-кремний. Магнитная структура ферромагнетиков, Москва: ИЛ, 1959.
- [119] Гудинаф Д.Ж., Теория возникновения областей самопроизвольной намагниченности и коэрцитивной силы в поликристаллических ферромагнетиках. Магнитная структура ферромагнетиков, Москва: ИЛ, 1959.
- [120] **Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Panina L.V., Andreev V.G., Komlev A.S., Yudanov**

N.A., Adamtsov A.Yu. и Nikolaev A.N., «Magnetic structure and properties of Mn-Zn ferrites prepared by radiation-enhanced thermal sintering,» *Inorganic materials*, т. 50, № 12, pp. 1252-1256, 2014.

- [121] Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Панина Л.В., Андреев В.Г., Комлев А.С., Юданов Н.А., Адамцов А.Ю. и Николаев А.Н., «Магнитная структура и свойства MnZn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания,» *Неорганические материалы*, т. 50, № 12, pp. 1352-1356, 2014.
- [122] Kostishin V.G., Andreev V.G., Korovushkin V.V., Chitanov D.N., Yudanov N.A., Morchenko A.T., Komlev A.S., Adamtsov A.Yu. and Nikolaev A.N., "Preparation of 2000NN ferrite ceramics by a complete and a short radiation-enhanced thermal sintering process," *Inorganic materials*, vol. 50, no. 12, pp. 1317-1323, 2014.
- [123] Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Комлев А.С., Николаев А.Н. и Адамцов А.Ю., «Влияние базового химического состава на свойства NiZn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания,» *Инженерный вестник Дона*, № 3, 2013.
- [124] Костишин В.Г., Андреев В.Г., Коровушкин В.В., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Морченко А.Т., Комлев А.С., Адамцов А.Ю. и Николаев А.Н., «Получение ферритовой керамики марки 2000НН методом радиационно-термического спекания по полной и короткой технологической схемам,» *Неорганические материалы*, т. 50, № 12, pp. 1387-1392, 2014.
- [125] Костишин В.Г., Андреев В.Г., Панина Л.В., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Комлев А.С. и Николаев А.Н., «Получение магнитомягкой Mg-Zn-ферритовой керамики с уровнем свойств Ni-Zn-феррита марки 600НН методом радиационно-термического спекания,» *Неорганические материалы*, т. 50, № 11, p. 1266, 2014.
- [126] Kostishin V.G., Andreev V.G., Panina L.V., Chitanov D.N., Yudanov N.A., Komlev A.S. and Nikolaev A.N., "Soft-magnetic Mg-Zn ferrite ceramics comparable in performance to 600NN Ni-Zn ferrite: Fabrication by radiation-enhanced thermal sintering," *Inorganic materials*, vol. 50, no. 11, pp. 1174-1178, 2014.
- [127] Летюк Л.М. и Журавлев Г.И., Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов, Санкт-Петербург: Химия, 1983.
- [128] Kostishin V.G., Vergazov R.M., Andreev V.G., Bibikov S.B., Podgornaya S.V. and Morchenko A.T., "Effect of the microstructure on the properties of radio-absorbing nickel-zinc ferrites," *Russian Microelectronics*, vol. 40, no. 8, pp. 574-577, 2011.
- [129] Костишин В.Г., Андреев В.Г., Вергазов Р.М., Морченко А.Т., Комлев А.С. и Николаев А.Н., «Влияние легирующих добавок на свойства радиопоглощающих добавок на свойства радиопоглощающих Mg-Zn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания,» *Инженерный вестник Дона*, № 3, 2013.
- [130] Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Читанов Д.Н., Адамцов А.Ю. и Комлев А.С., «Способ получения ферритовых изделий путем радиационно-термического спекания». Россия Патент 2536022, 20 12 2014.
- [131] Костишин В.Г., Панина Л.В., Андреев В.Г., Савченко А.Г., Канева И.И., Комлев А.С. и Николаев А.Н., «Способ получения ферритовых изделий». Россия Патент 2548345, 20 04 2015.
- [132] Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Андреев В.Г., Савченко А.Г. и Комлев А.С., «Способ спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов». Россия Патент 2536151, 20 12 2014.
- [133] Костишин В.Г., Панина Л.В., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Адамцов А.Ю. и Комлев А.С., «Способ спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов». Россия Патент 2537344, 10 01 2015.